Über den kinetischen Austausch an der Oberfläche natürlicher und künstlicher Kristalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Adrienne Eisner

*

Tag der Promotion: 21. Dezember 1926

Druck: Reichsbunddruckerei G. m. b. H., Berlin-Wilmersdorf.

110

Referenten: Prof. Dr. Schlenk
Prof. Dr. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Frühere Untersuchungen über den Austausch der Atome an Kristalloberflächen 5

II. Einfluß der Verkleinerung der Kristalle auf die Austauschfähigkeit 5

III. Einfluß der Herstellungsart der Kristalle 7
a) Bleisulfid nach dem Verfahren von Muck 7
b) Bleisulfid nach anderen Verfahren 15
c) Bariumsulfat nach dem Verfahren von de Schulten 16
d) Wismutphosphat nach dem Verfahren von de Schulten . . . 17

IV. Einfluß des Erhitzens und Abschreckens der Kristalle 18

V. Das Verhalten natürlicher Kristalle 22
a) Wismutglanz 22
b) Antimonglanz 26

VI. Das Verhalten von Metallen 29
a) Blei 29
b) Künstliches und natürliches Wismut 31

VII. Photographische Aufnahmen aktivierter Kristallflächen 37

VIII. Zusammenfassung 38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0151

I. Frühere Untersuchungen über den Austausch der Atome an Kristalloberflächen.

Auf Grund der von Paneth und Vorwerk[1]) ausgearbeiteten Methode der Oberflächenmessung von Pulvern mittels radioaktiver Indikatoren bestimmte Thimann[2]) die Oberflächen einer Reihe künstlicher und natürlicher Kristalle. Aus seinen Versuchen geht durch Vergleich der radioaktiv bestimmten Oberflächengröße mit der aus mikroskopischen Messungen berechneten hervor, daß die künstlichen Kristalle sich mit ihrer ganzen Oberfläche am Austausch beteiligen, während die natürlichen zum Teil gar nicht meßbar oder schlecht austauschen. Ferner bestätigt sich in der Thimannschen Arbeit und ebenso in der von Radu[3]) die von Paneth und Vorwerk schon bei der Adsorption von Ponceau an $PbSO_4$ festgestellte Tatsache, daß die Adsorption an den normal austauschenden Kristallen in höchstens monomolekularer Schicht erfolgt.

II. Einfluß der Verkleinerung der Kristalle auf die Austauschfähigkeit.

Für die Adsorptionsversuche an natürlichen Kristallen hatte Thimann zunächst makroskopisch meßbare, deren Längenausdehnung bis zu 3 mm betrug, benutzt. Um die Oberflächen den künstlich hergestellten ähnlicher zu gestalten, pulverisierte er die Kristalle und erhielt dabei etwa 10 mal so kleine Kristalle. Während er beim makroskopischen Bleiglanz den Austausch noch nicht messen konnte, zeigte ein gepulverter Bleiglanz immerhin den 70. Teil des theoretisch erwarteten Austausches. Um zu entscheiden, ob durch feineres Pulvern eines Kristalles, die Austauschfähigkeit verändert wird, stellte ich von einem Bleiglanzstück Kristallpulver von verschiedenen spezifischen Oberflächen her.

Tabelle 1.

Mikroskopische Messung der großen Kristalle.
h = Höhe der Teilchen, b = Breite der Teilchen in Teilstrichen des Okularmikrometers (1 Teilstrich = 7,6 μ).

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
70	60	45	40	85	75	80	60	30	20
50	40	60	45	60	40	75	50	60	35
24	20	30	20	30	10	30	20	40	30
80	80	55	30	25	15	50	30	49	35
60	45	45	30	35	20	40	20	45	35
30	30	30	28	38	30	40	20	24	17
60	40	30	20	40	20	38	18	40	30
60	60	60	40	45	30	35	20	60	50
45	25	50	30	50	28	35	25	50	30
25	25	30	20	60	36	30	30	35	35

Mittelwert:
h = 45,9 Teilstr. = 349 μ
b = 32,8 Teilstr. = 249 μ

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie, **101**, 445 (1922).
[2]) Thimann, Diss. Hamburg 1924; Ausz. in d. Ber. chem. Ges. **57**, 1215 (1924).
[3]) Radu, Ber. chem. Ges. **57**, 1221 (1924).

Tabelle 2.

Mikroskopische Messung der kleinen Kristalle; 1 Teilstrich = 7,6. μ

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
5	3	10	9	11	10	14	12	5	4
14	11	8	7	11	10	12	10	11	10
9	6	12	8	15	6	14	8	14	10
13	9	10	9	15	7	9	8	13	10
10	8	12	11	5	3	12	9	10	9
10	10	15	10	12	11	7	7	9	8
17	10	9	8	6	3	9	7	11	7
11	9	13	12	13	12	4	4	17	9
18	8	8	6	11	10	15	15	12	8
12	8	12	11	15	7	10	8	12	6

Mittelwert:

h = 11 Teilstr. = 83,6 μ
b = 8,4 Teilstr. = 63,8 μ

Tabelle 3.

Berechnung der spezifischen Oberfläche aus den mikroskopischen Messungen.

Die Berechnung ist ausgeführt unter der Annahme von geraden Prismen von quadratischer Grundfläche.

spez. Gew. = 7,65
Fläche eines Moleküls PbS; $F_{(M)} = 1{,}39 \cdot 10^{-15}$ qcm

	große Kristalle	kleine Kristalle
$J_{(1\ T.)}$	$2{,}17 \cdot 10^{7}\ \mu^3$	$3{,}4 \cdot 10^{5}\ \mu^3$
Zahl der T. pro g $= \frac{10^{12}\ \mu^3}{\text{spez. Gew.} \cdot J_{(1\ T.)}}$	$6{,}03 \cdot 10^{3}$	$3{,}85 \cdot 10^{5}$
$O_{(1\ T.)}$	$4{,}72 \cdot 10^{5}\ \mu^2$	$2{,}94 \cdot 10^{4}\ \mu^2$
$O_{(1\ g)}$ in qcm	28,5	113
$O_{(1\ g)}$ in Atomen Pb	$2{,}05 \cdot 10^{16}$	$8{,}13 \cdot 10^{16}$

Die folgende Tabelle enthält die für die radioaktive Bestimmung notwendigen Daten. Bei sämtlichen Austauschversuchen ist unter t_1 die Zeit der Messung zu verstehen, unter t_0 eine bestimmte, auf die die zu einem Versuch gehörigen Messungen nach dem Exponentialgesetz: $i_t = i_0 \cdot e^{-\lambda t}$ bzw. nach daraus folgenden Tabellen umgerechnet sind. Unter Aktivität t_1 ist der Elektroskopabfall von Skalenteilen pro Sekunde vermindert, um den bei sämtlichen Austauschversuchen konstanten Leerabfall von 0,002 relativen Einheiten zu verstehen. Die Berechnung der Zahl pro 1 g austauschenden Atome geschieht nach dem aus der Grundgleichung:

$$\frac{\text{Isotop ads. in \%}}{\text{100-Isotop ads. in \%}} = \frac{\text{Element Ob.}}{\text{Element Ls.}}$$

folgenden Ausdruck:

$$\text{Zahl der austauschenden Atome} = \frac{\text{Isot. ads. in \%} \times \text{El i. Lsg.} \times \text{Loschmidtsche Zahl}}{\text{100-Isot. ads. in \%} \times \text{Menge d. Adsorbens} \times \text{Atomgew.}}$$

Tabelle 4.

Radioaktive Bestimmung des Austausches der natürlichen Bleiglanzkristalle.

	Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. i. %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
	—	$3{,}725 \cdot 10^{-6}$g	0^m	20—40	68″	0,292	0,292		
gr. Kr.	3,07 g	$3{,}725 \cdot 10^{-6}$g	21^m	20—40	77,8″	0,255	0,261	10,6	$4{,}21 \cdot 10^{14}$
kl. Kr.	3,77 g	$3{,}725 \cdot 10^{-6}$g	41^m	20—40	111,5″	0,177	0,185	36,7	$1{,}68 \cdot 10^{15}$

Tabelle 4 zeigt, daß von den an der Oberfläche vorhandenen Bleiatomen sich in beiden Fällen rund der 49. Teil am Austausch beteiligt. Das Verhältnis $\frac{\text{austauschende Atome}}{\text{Gesamtheit d. Atome a. d. Oberfläche}}$ beträgt bei den großen Kristallen $\frac{1}{48{,}7}$, bei den kleinen $\frac{1}{48{,}4}$.

Durch verschiedenes Spalten eines und desselben Kristalls kann man also keine Oberflächen verschiedenen Charakters herstellen. Unter Heranziehung der oben erwähnten früheren Adsorptionsversuche an natürlichem Bleiglanz sieht man, daß die Austauschfähigkeit der einzelnen Bleiglanze variiert.

III. Einfluß der Herstellungsart der Kristalle:

a) Bleisulfid nach dem Verfahren von Muck.

Um zu prüfen, ob künstlich hergestellte Kristalle unter Umständen einen ähnlich geringen Austausch zeigen wie die natürlich vorkommenden, habe ich versucht, künstlichen Bleiglanz von möglichst großer Aehnlichkeit mit diesem herzustellen. Dazu schien das Verfahren von Muck[4]) am geeignetsten. Nach Muck liefert die Lösung von 3 g $Pb(NO_3)_2$ in 250 ccm 10%-iger HNO_3 im mäßigen H_2S-Strom bei 15° Würfel von 0,019 mm, bei 40—90° von 0,025—0,028 mm Kantenlänge. Ich arbeitete zunächst nach dieser Vorschrift, bei welcher das PbS sehr langsam ausfiel. Später variierte ich die Geschwindigkeit des Blasendurchganges des H_2S und gelangte so zu verschiedenen Größen der Oberflächen. Ich untersuchte die Adsorption an 10 verschiedenen, nach dem Verfahren von Muck hergestellten Kristallpulvern. Die Daten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Messung der Höhen und Breiten der nach dem Verfahren von Muck hergestellten Bleiglanzkristalle in Teilstrichen des Okularmikrometers.

PbS″I″ 1 Teilstrich = 3,1 μ						PbS″II″ 1 Teilstrich = 3.1 μ					
h	b	h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
4,5	4,5	7	7	4	4	6	6	16	16	3	3
7	6	11	11	5	5	3	2	4	4	9	6
5	5	6	5	6	6	11	6	9	5	7	6
4	4	7	6	2	2	9	8	3	3	10	6
4	4	3	3	8	7	7	7	4	4	5	5
11	9	7	3,5	7	6	2	2	5	5	6	3
5	4	4	4	7	5	8	7	4	4	8	7
7	3	4	4	4	4	5	5	6	3	2	2
5	3	7	4,5	5	4	4	4	5	5	5	5
5	4	2,5	2,5	9,5	4	5	5	5	4	8	7

Mittelwert:
h = 5,78 Teilstr. = 17,9 μ
b = 4,8 Teilstr. = 14,9 μ

Mittelwert:
h = 6,13 Teilstr. = 19 μ
b = 5,17 Teilstr. = 16 μ

[4]) Z. Chem. (2) **4**, 241; J. B. **1868**, 247.

PbS"III"
1 Teilstrich = 3,1 µ

h	b	h	b	h	b
4	4	2	2	3	2
2	2	3	3	5	4,5
7	5	4	4	6	3
2	1,5	3	2	3	3
5	5	8	8	2	2
4	3	3	3	1	1
2,5	2,5	8	8	3	3
6	3	3	3	2	2
3	3	3	3	2	2
4	2	2	2	4,5	4,5

Mittelwert:
h = 3,67 Teilstr. = 11,4 µ
b = 3,18 Teilstr. = 9,85 µ

PbS"IV"
1 Teilstrich = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b
3	3	5	3	3	2
4	4	3	3	3	2
3	3	3	2	6	3,5
6	5	6	3	4	3
3	2	5	4	2	2
4	3	3	2	3	3
6	5	5	4	5	4
2	2	2	2	4	3
4	3	3	3	2	2
4	2	4	4	2	2

Mittelwert:
h = 3,72 Teilstr. = 28,2 µ
b = 2,95 Teilstr. = 22,4 µ

PbS"B"
1 Teilstr. = 3,1 µ

h	b	h	b	h	b
6	5	1,5	1,5	5	4
3	3	4	2	5	5
2	2	4	2	3	3
7	6,5	4	4	4	3
4	4	3	2	3	3
5	5	4	4	5	5
2	2	6	4	3,5	3,5
1,5	1,5	3	3	4	3
9	8	6	6	4	2
4	4	4	4	5	5

Mittelwert:
h = 4,15 Teilstr. = 12,9 µ
b = 3,67 Teilstr. = 11,4 µ

PbS"C"
1 Teilstr. = 3,1 µ

h	b	h	b	h	b
6	3	5	5	7	7
7	5	3	2	7	7
8	7	2	2	7	6
4	4	1	1	4	3
7	6	4	3	6	4
2,5	2	6,5	6	6	4
3	2	9	8	5	5
3	2	3	3	6	5
4	4	8	7	2	2
6	4	8	7	2	2

Mittelwert:
h = 5,07 Teilstr. = 15,7 µ
b = 4,27 Teilstr. = 13,2 µ

PbS"D"
1 Teilstr. = 1,75 µ

h	b	h	b	h	b
8	6	6	6	4	4
6	3	3	2	6	6
7	4	5	3	8	8
9	9	2	2	8	8
6	6	7	7	5	5
7	7	3	3	5	2
7	3	7	4	15	12
3	2	1,5	1,5	8	7
3	3	6	6	3	2
8	6	3	3	8	5

Mittelwert:
h = 5,92 Teilstr. = 10,35 µ
b = 4,85 Teilstr. = 8,49 µ

Tabelle 6.

Berechnung der spezifischen Oberflächen der PbS-Präparate aus den mikroskopischen Messungen.

Die Berechnung der Kristallpulver PbS „I—IV“, „B“, „C“, „D“, ist ausgeführt unter Annahme von geraden Prismen mit quadratischer Grundfläche, die Kristalle PbS „A“, „M“ und „V“ wurden als Würfel mit den Kantenlängen 7,75 μ, 3,5 μ bezw. 6,4 μ berechnet.

spez. Gew. = 7,5

$F_{(M)} = 1{,}405 \cdot 10^{-15}$ qcm

Bezeichnung der Kristalle	PbS"I"	PbS"II"	PbS"III"	PbS"IV"	PbS"B"	PbS"C"	PbS"D"	PbS"A"	PbS"M"	PbS"V"
$I_{(1\ T.)}$	$3{,}98 \cdot 10^3 \mu^3$	$4{,}87 \cdot 10^3 \mu^3$	$1{,}11 \cdot 10^3 \mu^3$	$1{,}41 \cdot 10^4 \mu^3$	$1{,}68 \cdot 10^3 \mu^3$	$2{,}74 \cdot 10^3 \mu^3$	$7{,}45 \cdot 10^2 \mu^3$	$4{,}65 \cdot 10^2 \mu^3$	$4{,}28 \cdot 10^1 \mu^3$	$2{,}62 \cdot 10^2 \mu^3$
Zahl d. T. pro g	$3{,}35 \cdot 10^7$	$2{,}74 \cdot 10^7$	$1{,}2 \cdot 10^8$	$9{,}45 \cdot 10^6$	$7{,}95 \cdot 10^7$	$4{,}87 \cdot 10^7$	$1{,}79 \cdot 10^8$	$2{,}87 \cdot 10^8$	$3{,}12 \cdot 10^9$	$5{,}09 \cdot 10^8$
$O_{(1\ T.)}$	$1{,}51 \cdot 10^3 \mu^2$	$1{,}73 \cdot 10^3 \mu^2$	$6{,}43 \cdot 10^3 \mu^2$	$3{,}53 \cdot 10^3 \mu^2$	$8{,}48 \cdot 10^2 \mu^2$	$1{,}18 \cdot 10^3 \mu^2$	$4{,}96 \cdot 10^2 \mu^2$	$3{,}6 \cdot 10^2 \mu^2$	$7{,}35 \cdot 10^1 \mu^2$	$2{,}46 \cdot 10^2 \mu^2$
$O_{(1\ g)}$ in qcm	506	474	771	334	674	575	888	1035	2290	1250
$O_{(1\ g)}$ in At. Pb	$3{,}6 \cdot 10^{17}$	$3{,}4 \cdot 10^{17}$	$5{,}5 \cdot 10^{17}$	$2{,}4 \cdot 10^{17}$	$4{,}8 \cdot 10^{17}$	$4{,}1 \cdot 10^{17}$	$6{,}3 \cdot 10^{17}$	$7{,}4 \cdot 10^{17}$	$1{,}6 \cdot 10^{18}$	$8{,}9 \cdot 10^{17}$

Tabelle 7. Bestimmung des Austausches der nach dem Verfahren von Muck hergestellten Bleiglanzkristalle.

Bezeichnung der Kristalle	Menge d. Adsorb.	Pb in Lsg.	Ztp. d. Mssg. t_1 in Min.	Dauer d. El. Abfalls	Meß-bereich	Aktivität t_1	Aktivität t_o	Ads. in %	Anzahl der austausch. Atome an 1g PbS	Anzahl der Atome a. d. Oberfl. v. 1g PbS	Austausch. At.Pb / Gesamth. d. At.
PbS"I"	—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	57	68,5"	30—40	0,144	0,1535	17,8	$7{,}6 \cdot 10^{15}$	$3{,}6 \cdot 10^{17}$	1/47,5
	—	do.	60	70,5"	do.	0,140	0,1495				
	1,25 g	do.	82	85 "	do.	0,116	0,127				
	do.	do.	84	87,5"	do.	0,112	0,1225				
	do.	do.	90	87 "	do.	0,113	0,1245				
	do.	do.	102	88,8"	do.	0,111	0,124				
PbS"II"	—	do.	57	68,5"	do.	0,144	0,1535	13,85	$4{,}8 \cdot 10^{15}$	$3{,}4 \cdot 10^{17}$	1/71
	—	do.	60	70,5"	do.	0,140	0,1495				
	1,47 g	do.	75	81 "	do.	0,122	0,1325				
	do.	do.	77	83,5"	do.	0,118	0,1285				
PbS"III"	—	do.	44	24,5"	20—50	0,815	0,854	28,3	$1{,}1 \cdot 10^{16}$	$5{,}5 \cdot 10^{17}$	1/50
	1,505 g	do.	45	32,5"	do.	0,583	0,613				
PbS"IV"	—	do.	30	59,2"	30—40	0,167	0,173	10,5	$3{,}8 \cdot 10^{15}$	$2{,}4 \cdot 10^{17}$	1/63,3
	—	do.	31	61,2"	do.	0,162	0,168				
	1,4 g	do.	34	66,8"	do.	0,148	0,154				
	do.	do.	36	67,2"	do.	0,147	0,153				
	2,6 g	do.	37	73,5"	do.	0,134	0,139	18,95			
	do.	do.	46	75 "	do.	0,132	0,139				
PbS"B"	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	0	22,8"	do.	0,436	0,436	45,7	$2{,}7 \cdot 10^{16}$	$4{,}8 \cdot 10^{17}$	1/17,8
	1,03 g	do.	5	42 "	do.	0,236	0,237				
PbS"C"	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$ g	0	42,5"	do.	0,233	0,233	43,8	$1{,}7 \cdot 10^{16}$	$4{,}1 \cdot 10^{17}$	1/24,1
	1,01 g	do.	3	75,5"	do.	0,131	0,131				
	1,04 g	do.	7	76,2"	do.	0,129	0,130	44,2			
PbS"D"	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	0	33,4"	do.	0,298	0,298	53	$2{,}5 \cdot 10^{16}$	$3{,}6 \cdot 10^{17}$	1/25,2
	1,49 g	do.	2	70,4"	do.	0,140	0,140				
PbS"A"	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$ g	0	18,2"	do.	0,547	0,547	36,2	$2{,}7 \cdot 10^{16}$	$7{,}4 \cdot 10^{17}$	1/27,4
	0,455 g	do.	2	28,6"	do.	0,348	0,349				
PbS"M"	—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	0	11,4"	do.	0,875	0,875	31,2	$8{,}3 \cdot 10^{16}$	$1{,}6 \cdot 10^{18}$	1/19,3
	0,24 g	do.	1	16,6"	do.	0,601	0,602				
	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	0	67,3"	do.	0,147	0,147				
	0,405 g	do.	2	135 "	do.	0,072	0,072	51			
PbS"V"	—	do.	0	12,2"	do.	0,818	0,818	26,3	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	$8{,}9 \cdot 10^{17}$	1/59,3
	0,8 g	do.	9	16,7"	do.	0,596	0,603				

Die letzte Spalte der Tabelle 7 zeigt, daß sämtliche nach dem Verfahren von Muck hergestellten Kristalle sich nur mit einem Bruchteil der Oberfläche am kinetischen Austausch beteiligen, also in ihrem Verhalten den natürlichen sehr nahe kommen. Es ist interessant, daß die ganz schnell gefällten Kristalle PbS „M" (2 Blasen H_2S pro sec) von der spez. Oberfläche $1{,}6 \cdot 10^{18}$ At Pb, die dem unbewaffneten Auge amorph erscheinen, sich im großen und ganzen wie die langsam gefällten stark glänzenden PbS „III" von der spez. Oberfläche $2{,}4 \cdot 10^{17}$ Atome verhalten. Daß das Verhältnis $\frac{\text{austauschende Atome Pb}}{\text{Gesamtheit d. Atome a. d. Oberfläche}}$ nicht in allen Fällen das gleiche ist, erklärt sich vielleicht aus der Tatsache, daß beim Waschen der Kristalle PbS ausfiel, das sich wie das aus schwach saurer Lösung ausfallende, gut austauschende verhält. Bei den größeren Kristallen ließen sich diese viel kleineren PbS-Teilchen gut durch Schlämmen beseitigen, bei den kleineren war das nicht in dem Maße der Fall. Da sich andererseits die größeren stark glänzenden Kristalle PbS„B" von der spez. Oberfläche $4{,}8 \cdot 10^{17}$ At. Pb mit dem 20. und nicht mit dem 50. oder einem noch geringeren Bruchteil am kinetischen Austausch beteiligen, liegen hier Ungleichmäßigkeiten in der Beschaffenheit der Kristalloberfläche vor, wie sie auch bei den verschiedenen natürlichen Kristallen beobachtet worden sind. —

Im großen und ganzen ist die Adsorptionsfähigkeit unabhängig davon, ob die Kristalle in der Kälte oder in der Wärme gefällt wurden; z. B. sind die Kristalle PbS„III", die mit dem 50. Teil der Oberfläche austauschen, in der Kälte gefällt, die Kristalle PbS„A—D", die mit rund dem 25. Teil austauschen, ebenfalls in der Kälte. Im allgemeinen ging ich von 6 g $Pb(NO_3)_2$ aus. Ich erhielt ebensogut ausgebildete Kristalle, wenn ich von 24 oder 48 g $Pb(NO_3)_2$ ausging. Auch die Austauschfähigkeit der Pb-Atome ist unabhängig davon, von welchen Mengen ausgegangen wurde. Z. B. ist PbS„B" aus 6 g $Pb(NO_3)_2$ in 500 ccm 10%-iger HNO_3 gefällt, PbS„IV" aus einer Lösung von 24 g $Pb(NO_3)_2$ in 2 Litern 10%-iger HNO_3, PbS„A", „C", „D", aus einer Lösung von 48 g $Pb(NO_3)_2$ in 4 l 10%-iger HNO_3.

Da die getrockneten Kristalle in Gruppen von 5 und mehr Kristallen mit einem Teil ihrer Kanten aneinanderhafteten — wie mikroskopisch zu sehen war — konnte die mikroskopische Bestimmung, wenn sämtliche Kanten, d. h. auch die einigen Kristallen gemeinsamen, für sich gezählt wurden, zu groß ausfallen. Die mikroskopischen Messungen wurden daher erst nach dem Schütteln vorgenommen; die dann freiliegenden Kanten durften alle gezählt werden. Um ganz sicher zu gehen, wurde bei den Kristallen PbS„III" die Zahl der austauschenden Atome in Abhängigkeit von der Schüttelzeit bestimmt. Die Kurve (s. am Ende der Arbeit) zeigt den normalen Adsorptionsverlauf. Man sieht, daß der kinetische Austausch nach 30^m Schüttelzeit praktisch beendet ist und die Anzahl der austauschenden Atome nach 15^m Schüttelzeit sich nur um 2,5% von der nach 30^m unterscheidet. Da die mikroskopische Bestimmung der spez. Oberfläche viel weniger genau ist, kann das Verhältnis $\frac{\text{austauschende Atome}}{\text{Atome a. d. Oberfläche}}$ aus der Austauschadsorption nach 15^m Schüttelzeit geschlossen werden. Die Austauschfähigkeit der nach dem Verfahren von Muck hergestellten PbS-Präparate wurde daher aus ihrer Austauschadsorption nach 15^m Schüttelzeit bestimmt. Die der Kurve zugrunde liegenden Daten sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Abhängigkeit der Adsorption von der Schüttelzeit.

Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Schüttelzeit	Ads. in %	Zahl der austauschenden At. Pb an 1g PbS
1,505 g	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$g	5^m	23,6	$8{,}9 \cdot 10^{15}$
do.	do.	10^m	27,3	$10{,}9 \cdot 10^{15}$
do.	do.	15^m	28,3	$11{,}4 \cdot 10^{15}$
do.	do.	30^m	28,7	$11{,}7 \cdot 10^{15}$
do.	do.	60^m	28,9	$11{,}8 \cdot 10^{15}$

Bei völligem kinetischen Austausch hätte die Adsorption 95% betragen, was aus der Grundgleichung $\frac{x}{100-x} = \frac{\text{El. a. d. Oberfl.}}{\text{El. i. Lsg.}}$ folgt.

Entsprechend läßt sich für die anderen PbS-Präparate eine viel höhere Adsorption berechnen als tatsächlich gefunden wurde. —

Um zu untersuchen, ob nur die obersten Schichten der Kristalle einen derart geringen Austausch zeigen, oder ob wirklich das Kristallgitter Unterschiede gegen das des aus schwach saurer Lösung oder aus der Schmelze entstandenen aufweist, wurde an dem Präparat PbS„IV" der Austausch nach Ablösung der Oberflächenschicht gemessen. Die Versuche sind in den Tabellen 9—14 enthalten.

Tabelle 9.

Mikroskopische Bestimmung der spez. Oberfläche der Kristalle PbS„IV" nach Behandlung mit verd. HNO_3

1 Teilstrich = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
3	3	2	2	4	4	1,5	1,5	3	2
5	4	2	1	5	5	2	2	3	3
2	2	3	3	5	5	7	7	5	3
5	4	5	3	4	4	2	2	4	2
4	4	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	0,5	0,5	4	4	3	3	2	2
5	4	2	2	1,5	1,5	4	4	2	2
4	3	8	8	1	1	3	3	2	2
3	3	8	3	1	1	2	2	2,5	2,5
2	2	3	3	3	3	4	4	2	2

Mittelwert:

h = 3,2 Teilstr. = 24,3 µ
b = 2,9 Teilstr. = 22, µ

$J_{(1\ T.)} = 1{,}18 \cdot 10^4 \mu^3$

Zahl der T

pro g $= 1{,}13 \cdot 10^7$

$O_{(1\ T.)} = 3{,}11 \cdot 10^3 \mu^2$

$O_{(1\ g)} = 352$ qcm

$= 2{,}51 \cdot 10^{17}$ Atome Pb.

Tabelle 10.

Bestimmung des Austausches der mit verd. HNO_3 abgelösten Kristalle PbS„IV".

Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. i. %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$g	0^m	30—40	17.6"	0.566	0.566		
—	do.	2^m	30—40	18 "	0.554	0.555		
2,43 g	do.	3^m	30—40	22.7"	0,438	0,439		
do.	do.	7^m	30—40	23.2"	0.429	0,433	22,2	$5{,}12 \cdot 10^{15}$

Von den zunächst mit dem 63. Teil der Oberfläche austauschenden Kristallen tauscht nach einmaliger Ablösung der 49. Teil aus.

Die schon mit verd. HNO_3 behandelten Kristalle wurden ganz kurze Zeit mit konz. HCl stehen gelassen, die gelösten Bleisalze wurden mit heißem Wasser entfernt.

Tabelle 11.

Mikroskopische Bestimmung der spez. Oberfläche der mit konz. HCl behandelten Kristalle PbS„IV".

1 Teilstr. = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
2	2	3	2	5	2	3	3	4	4
2	2	3	2	3	2,5	5	4	4	3
2	2	3	3	2	2	4	2,5	3,5	3
2	2	2	2	5	2	2	2	2	2
2	2	6	5	8	5	3	2	3	1
4	3	2	1	3	2	4	3	2	2
3	2	4	3	3	3	2	2	2	2
2,5	2,5	4	2	3,5	3,5	4	2	2	2
4	3	2	2	1,5	1.5	2	2	4	3
1	1	2	2	2	2	4	3	3	3

Mittelwert:

h = 3,08 Teilstr. = 23,4 µ

b = 2,43 „ = 18,5 µ

$J_{(1\ T.)} = 8{,}03 \cdot 10^3 \mu^3$ $O_{(1\ T.)} = 2{,}42 \cdot 10^3 \mu^2$

Zahl d. T. pro g = $1{,}66 \cdot 10^7$ $O_{(1\ g)} = 402$ qcm $= 2{,}86 \cdot 10^{17}$ At. Pb.

Tabelle 12.

Bestimmung des Austausches der zweimal abgelösten Kristalle PbS"IV".

Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$g	38^m	30—40	33"	0,301	0,314		
—	do.	40^m	do.	32,8"	0,303	0,317		
1,5 g	do.	43^m	do.	39,5"	0,251	0,263		
do.	do.	50^m	do.	40,7"	0,244	0,258	17,2	$6{,}04 \cdot 10^{15}$

Von den an der Oberfläche vorhandenen Atomen tauscht also nach der zweiten Ablösung der 47,3. Teil aus. Die Kristalle, die von einer Oberfläche von $2{,}51 \cdot 10^{17}$ auf eine Oberfläche von $2{,}86 \cdot 10^{17}$ At. Pb vergrößert sind, haben sich hinsichtlich der Austauschfähigkeit nicht verändert. —

Um zu untersuchen, ob durch längeres Behandeln mit Säure die Adsorptionsfähigkeit steigt, wurde ein Teil der Kristalle PbS"IV" mit 100 ccm konz. HCl stehen gelassen, bis die Kristalle stark angegriffen waren. Dem unbewaffneten Auge schienen sie amorph; unter dem Mikroskop sah man, daß die einzelnen Kristalle stark angeätzt waren, zum Teil hafteten sie auch aneinander, sodaß die mikroskopische Oberflächenbestimmung sicher zu klein ausfallen mußte. (Die Messung der Höhen und Breiten der Kristalle ergibt sogar größere Werte als bei den nicht abgelösten Kristallen. Siehe die folgenden Zahlen.)

Tabelle 13.

Mikroskopische Bestimmung der spez. Oberfläche der mit konz. HCl angeätzten Kristalle PbS"IV".

1 Teilstr. = 7,6 μ

h	b	h	b	h	b
7	5	5	5	2	2
4	3	8	4	3	3
7	6	3	3	3	3
5	4	4	4	4	4
5	4	4	3	4	3
3	3	2	2	3	2
10	5	1	1	3	2
4	3	2	2	5	4
5	4	4	4	4	3
2	2	3	3	5	5

Mittelwert:

h = 4,1 Teilstr. = 31,1 μ
b = 3,4 Teilstr. = 25,8 μ

$J_{(1\ T.)} = 2{,}07 \cdot 10^4 \mu^3$ $\qquad$ $O_{(1\ T.)} = 4{,}54 \cdot 10^3 \mu^2$

Zahl d. T. pro g $= 6{,}44 \cdot 10^6$ $\qquad$ $O_{(1\ g)} = 292$ qcm $= 2{,}08 \cdot 10^{17}$ At. Pb

Tabelle 14.

Bestimmung des Austausches der mit konz. HCl angeätzten Kristalle PbS"IV".

Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_o	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	40^m	30—40	28,2"	0,353	0,369		
—	do.	42^m	do.	27,9"	0,356	0,373		
0,733 g	do.	46^m	do.	48,4"	0,205	0,215	43,1	$4{,}51 \cdot 10^{16}$
do.	do.	47^m	do.	50 "	0,198	0,208		

Hier tauscht rund der 5. Teil der Oberfläche aus; da die mikroskopische Bestimmung — wie oben erwähnt — einen sicher zu kleinen Wert liefert, können die in Tabelle 14 zusammengefaßten Austauschversuche nicht auf die in Tabelle 13 berechnete spez. Oberfläche bezogen werden. — Die nach dem Verfahren von Muck hergestellten Bleiglanzkristalle zeichnen sich also auch nach Ablösung der Ober-

flächenschicht durch einen bisher nur bei natürlichen Kristallen beobachteten geringen Austausch aus.

Da die natürlichen und künstlichen Kristalle sich auch meistens im spez. Gewicht voneinander unterscheiden (spez. Gew. des natürlichen PbS = 7,65, des aus der Schmelze entstandenen = 7,5, des aus schwach saurer Lösung gefällten = 7,1), bestimmte ich das spez. Gew. einiger nach Muck hergestellter PbS-Präparate. Es ergab sich zu 7,5, stimmte also mit dem des austauschenden künstlichen Bleiglanzes überein und unterschied sich von dem des natürlichen Bleiglanzes. —

b) PbS nach anderen Verfahren.

Der nächste Adsorptionsversuch wurde an nadelförmigen Kristallen von PbS angestellt, die cand. chem. Buggisch durch Sublimation von Kahlbaumschem Bleisulfid im Stickstoffstrom erhalten hatte. Da die Nadeln — wie mikroskopisch zu sehen war — zum großen Teil aus aneinandergewachsenen Würfeln bestanden, spaltete ich die ursprünglich 4 mm langen Kristalle und kam so zu einem Kristallpulver, das zum größeren Teil aus gut zu messenden Würfeln bestand, zum geringeren aus noch aneinander gewachsenen Kristallen, die unter der Annahme einer parallelepipedonischer Gestalt gemessen wurden. Die mikroskopische Bestimmung liefert daher sicher eine Minimaloberfläche.

Tabelle 15.

Mikroskopische Bestimmung der durch Sublimation entstandenen PbS-Kristalle.

1 Teilstrich = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b
15	8	10	8	10	8
5	3	8	3	10	8
15	2	12	10	11	9
6	2	12	2	8	8
6	6	8	2	7	5
7	5	7	2	18	13
10	10	8	4	12	10
6	3	5	3	10	10
4	3	4	4	3	3
5	2	3	2	2	2

Mittelwert:

h = 8,3 Teilstr. = 63 µ
b = 5,3 Teilstr. = 40,3 µ

Spez. Gew. = 7,5

$F_{(M)} = 1{,}405 \cdot 10^{-15}$ qcm

$J_{(1\ T.)} = 10{,}25 \cdot 10^{5} \mu^3$ $\qquad$ $0_{(1\ T.)} = 1{,}34 \cdot 10^{4} \mu^2$

Zahl d. T. pro g = $1{,}3 \cdot 10^{6}$ $\qquad$ $0_{(1\ g)} = 174$ qcm $= 1{,}2 \cdot 10^{17}$ At. Pb

Tabelle 16.

Bestimmung des Austausches der durch Sublimation entstandenen PbS-Kristalle.

Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$ g	0^m	30—40	51,4"	0,192	0,192	82,8	$2{,}46 \cdot 10^{17}$
0,427 g	do.	11^m	do.	284"	0,033	0,033		

Der Vergleich der Anzahl der austauschenden Atome mit der in Tabelle 15 berechneten spez. Oberfläche zeigt, daß die durch Sublimation entstandenen Bleiglanzkristalle sich wie die übrigen künstlich hergestellten Kristalle mit ihrer ganzen Oberfläche am Austausch beteiligen.

c) $BaSO_4$ nach dem Verfahren von de Schulten.

Da die schlecht austauschenden künstlichen Bleiglanzkristalle durch Einleiten von H_2S in sehr verdünnte, stark saure Bleisalzlösungen entstanden waren, versuchte ich auf entsprechendem Wege zu schlecht austauschendem $BaSO_4$ und $BiPO_4$ zu gelangen. In beiden Fällen arbeitete ich nach den bei de Schulten[5]) angegebenen Verfahren. Nach Schulten erhält man durch Eintropfen einer verd. H_2SO_4 (2 g H_2SO_4 auf 1 l H_2O) in eine auf dem Wasserbad erhitzte Lösung von 10 g $BaCl_2$ in 3 l H_2O und 300 ccm konz. HCl nach einem Monat gut ausgebildete rhombische Schwerspatkristalle. Ich arbeitete zweimal nach diesem Verfahren und erhielt in beiden Fällen bereits nach 2—3 Stunden schön ausgebildete rhombische Kristalle, deren Kantenlängen um den Wert 12,8 μ, bzw. 19 μ schwankten. Wegen der Geringfügigkeit des Fehlers[6]) wurden die spez. Oberflächen unter Annahme von Würfeln berechnet.

Tabelle 17.

Berechnung der spez. Oberflächen von $BaSO_4$ aus den mikroskopischen Messungen.

Spez. Gew. = 4,3 und
$F_{(M)} = 1{,}99 \cdot 10^{-15}$ qcm

Bez. d. Krist.	$BaSO_4$"I"	$BaSO_4$"II"
$J_{(1\ T.)}$	$2{,}1 \cdot 10^3 \mu^3$	$6{,}86 \cdot 10^3 \mu^3$
Zahl d. T. pro g	$1{,}11 \cdot 10^8$	$3{,}39 \cdot 10^7$
$O_{(1\ T.)}$	$9{,}84 \cdot 10^2 \mu^2$	$2{,}17 \cdot 10^3 \mu^2$
$O_{(1\ g)}$ i. qcm	1090	735
$O_{(1\ g)}$ in At. Ba	$5{,}48 \cdot 10^{17}$	$3{,}72 \cdot 10^{17}$

In der Arbeit von Paneth und Thimann ist gezeigt worden, daß das Verfahren der Oberflächenmessung von Pulvern mittels radioaktiver Indikatoren nicht nur auf Salze anzuwenden ist, von denen radioaktive Isotope zugänglich sind, sondern in gleicher Weise auch auf solche, die mit radioaktiven isomorph sind. Nur muß in der für die Berechnung der Oberfläche geltenden Gleichung das Verhältnis isotop ads. zu isotop Lsg. noch mit einem Faktor f multipliziert werden. Wie dort entwickelt wurde, ist

$$f = \frac{\text{mol. Löslichk. d. Radioel. i. d. gesättigt. Lsg. d. Adsorbens}}{\text{molare Löslichkeit des Adsorbens}}$$

Bei der Bestimmung des Austausches von $BaSO_4$ mit Th B als Indikator beträgt f 14.[7])

[5]) Bull. Soc. franç. Minéral, **26**, 103—7. (1903) C. B. II, 845 (1903)
[6]) Paneth und Vorwerk l. c.
[7]) Hierbei ist die Löslichkeit von $PbSO_4$ in gesättigter $BaSO_4$-Lösung gleich groß angenommen wie die in Wasser.

Tabelle 18.

Bestimmung des Austausches des nach dem Verfahren von de Schulten hergestellten $BaSO_4$.

Bez. d. Krist.	Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Ztp. d. Mssg. t_1	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_2	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Ba-Atome an 1 g $BaSO_4$
	—	$8{,}43 \cdot 10^{-6}$ g	0^m	30—40	20,4"	0,488	0,488		
$BaSO_4$"I"	0,9 g	do.	2^m	do.	60,6"	0,163	0,164	66,4	$1{,}14 \cdot 10^{18}$
	—	$4{,}22 \cdot 10^{-5}$ g	0^m	do.	31 "	0,321	0,321		
$BaSO_4$"II"	0,566 g	do.	5^m	do.	36 "	0,276	0,277	13,7	$7{,}32 \cdot 10^{17}$

Der Vergleich der Anzahl der austauschenden Atome mit den in Tabelle 17 enthaltenen spez. Oberflächen zeigt den guten Austausch der $BaSO_4$-Kristalle. Es ergibt sich also, daß aus saurer Lösung gefälltes $BaSO_4$ gut austauscht, während entsprechend dargestelltes PbS fast so schlecht austauscht wie natürlicher Bleiglanz.

d) **Wismutphosphat nach dem Verfahren von de Schulten.**[8])

Nach de Schulten erhält man durch langsames Zutropfen von Wasser zu einer auf dem Wasserbade erhitzten Lösung von 15 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ und 7 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ in konz. HNO_3 und wenig Wasser nach einiger Zeit gut ausgebildete Wismutphosphatkristalle. Um das drusenförmige Aneinanderwachsen der Kristalle möglichst zu verhindern, wurde die Lösung gerührt.

Tabelle 19.

Mikroskopische Bestimmung der $BiPO_4$-Kristalle.

1 Teilstrich = 3,1 µ

h	b	h	b	h	b
28	1	14	2	17	2
20	2	10	1	13	1
15	2	4	2	12	0,5
7	0,5	9	1	12	2
14	2	7	3	13	1
13	2	15	1	14	1
7	1	20	2	13	0,5
13	2	6	1	20	3
12	2	7	1	8	1
8	2	8	1	6	1

Mittelwert:

h = 12,2 Teilstr. = 37,8 µ
b = 1,48 Teilstr. = 4,58 µ

Spez. Gew. = 6,3

$F_{(M)} = 1{,}84 \cdot 10^{-15}$ qcm

Die Berechnung der spez. Oberfläche ist ausgeführt unter Annahme von geraden Prismen mit quadratischer Grundfläche.

$J_{(1\ T.)} = 7{,}94 \cdot 10^5 \mu^3$ $\quad O_{(1\ T.)} = 7{,}36 \cdot 10^2 \mu^2$

Zahl d. T. pro g $= 2 \cdot 10^8$ $\quad O_{(1\ g)} = 1470$ qcm

$= 8 \cdot 10^{17}$ At.Bi

[8]) Bull. Soc. Chim. (3) **29**, 723 (1903).

Tabelle 20.

Bestimmung des Austausches der nach Schulten hergestellten $BiPO_4$-Kristalle mit ThC.

(In der Tabelle sind die für die Berechnung notwendigen Daten enthalten.) [9])

Menge des Adsorbens	Bi in Lsg.	Zeitpunkt d. 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt d. 2. Mssg. t_2	Dauer des El-Abfalls	Meßbereich
3,4 g	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$ g	40m		14,4"	30—40
	do.	41m		24,2"	30—40
	do.		14h 1m	33,8"	30—40
	do.		14h 2m	34,4"	30—40

Aktivität t_1 ThC+ThB	Aktivität t_2 ThB	Aktivität t_0 ThC	Aktivität t_0 ThB	ThC Adsorbiert in %	Zahl der austauschenden Bi-Atome an 1 g $BiPO_4$
0,692		0,717			
0,411		0,276		61,6	$1{,}8 \cdot 10^{18}$
	0,294		0,735		
	0,289		0,723		

Die aus stark saurer Lösung langsam gewachsenen $BiPO_4$-Kristalle tauschen wie die schnell gefällten $BiPO_4$-Kristalle mit der ganzen Oberfläche aus. Vergleicht man die Akt. t_0 ThB, so sieht man, daß der ThB-Austausch nur einen Bruchteil vom ThC-Austausch ausmacht.

IV. Einfluß des Erhitzens und Abschreckens der Kristalle.

Es sollte geprüft werden, ob die nach dem Verfahren von Muck hergestellten PbS-Kristalle ebenso wie die natürlichen, schlecht austauschenden, durch Erhitzen und nachheriges Abschrecken zu stärkerem Austausch gebracht werden könnten. Für die Vorversuche erhitzte ich die Kristalle im bedeckten Porzellantiegel und schreckte den Tiegel in Wasser ab. Um den Luftzutritt ganz auszuschließen, erhitzte ich die Kristalle für die eigentlichen Versuchsreihen in einem Reagenzrohr aus durchsichtig geschmolzenem Quarz, in das nach Rosetiegelanordnung ein eben solches weit hineinragendes Röhrchen mit angeschmolzenem Deckel trockenen Stickstoff leitete. Nach 10 Minuten Erhitzungsdauer wurde das Reagenzrohr in Wasser abgeschreckt. Auch hierbei wurde noch Stickstoff eingeleitet. In der folgenden Tabelle sind die Adsorptionsversuche an den auf verschiedene Temperaturen erhitzten und dann abgeschreckten PbS"A" Kristallen zusammengefaßt.

[9]) Ein ausführliches Beispiel für die Berechnung der ThB-ThC-Adsorption vgl. am Anfang der Thimannschen Diss.

Tabelle 21.

Einfluß des Erhitzens und Abschreckens auf die Austauschfähigkeit der Kristalle PbS"A" (spez. Oberfläche 7,4 10^{17} At. Pb, Zahl der austauschenden At. = $2{,}7 \cdot 10^{16}$).

Temperat. in Graden	Menge d. Adsorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1 i. Min.	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$g	0	30—40	17"	0,586	0,586		
635	0,095	do.	2	do.	20,2"	0,493	0,494	15,7	$4{,}3 \cdot 10^{16}$
	—	do.	0	do.	29,6"	0,336	0,336		
685	0,075	do.	1	do.	34,8"	0,286	0,287	14,6	$5{,}0 \cdot 10^{16}$
	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$g	0	do.	53,4"	0,186	0,186		
715	0,135	do.	18	do.	67,8"	0,146	0,149	19,8	$6{,}0 \cdot 10^{16}$
	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$g	0	do.	14,4"	0,692	0,692		
735	0,0534	do.	3	do.	18,4"	0,542	0,543	21,5	$1{,}1 \cdot 10^{17}$
	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$g	0	do.	56,4"	0,175	0,175		
765	0,070	do.	3	do.	73 "	0,135	0,135	22,8	$1{,}4 \cdot 10^{17}$
	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$g	0	do.	18,2"	0,547	0,547		
820	0,0663	do.	4	do.	48 "	0,206	0,207	62,2	$5{,}4 \cdot 10^{17}$

Die im Dampftrockenschrank getrockneten, d. h. die auf rund 100° erhitzten Kristalle tauschten mit rund dem 27. Teil ihrer Oberfläche aus, die Tabelle und ebenso die danach gezeichnete Kurve (s. am Ende der Arbeit) zeigt, daß der stärkere Austausch bei annähernd 600° beginnt und allmählich zunimmt. Die Kristalle, die wie alle nach dem Verfahren von Muck hergestellten PbS-Präparate sich durch besonders glatte Flächen und scharfe Kanten auszeichnen (s. Mikrophotogr.), haben durch das Erhitzen auf 735° und darauf folgendes Abschrecken ein schon etwas verändertes Aussehen erhalten.

Tabelle 22.

Einfluß des Erhitzens und Abschreckens auf die Austauschfähigkeit der Kristalle PbS"C"

(spez. Ob. = $4{,}1 . 10^{17}$ At. Pb.
Zahl der austausch. Atome = $1{,}7 . 10^{16}$).

Temperat. in Graden	Menge d. Adsorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztpkt. d. Mssg. t_1 i. Min.	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
	—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	0	30—40	42,9"	0,231	0,231		
685	0,3094	do.	21	do.	49,7"	0,200	0,205	11,3	$1{,}8 \cdot 10^{16}$
	—	do.	0	do.	30,8"	0,323	0,323		
735	0,3037	do.	9	do.	35,1"	0,283	0,286	11,5	$1{,}86 \cdot 10^{16}$
	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$ g	0	do.	21,8"	0,456	0,456		
815	0,208	do.	2	do.	37 "	0,268	0,269	41,0	$7{,}3 \cdot 10^{16}$
	—	do.	0	do.	26,6"	0,374	0,374		
865	0,207	do.	9	do.	76,2"	0,129	0,130	65,3	$1{,}9 \cdot 10^{17}$

Auch Tabelle 22 und die danach gezeichnete Kurve zeigt, daß der stärkere Austausch nicht bei einer bestimmten Temperatur einsetzt, sondern von Grad zu Grad ansteigt. Hier sind die auf 735° erhitzten und dann abgeschreckten Kristalle noch unverändert.

Tabelle 23.

Einfluß des Erhitzens und Abschreckens auf die Austauschfähigkeit der Kristalle PbS"B"

(spez. Ob. = $4{,}7 \cdot 10^{17}$ At. Pb
Zahl d. austausch. Atome = $2{,}7 \cdot 10^{16}$)

Temperat. in Graden	Menge d Adsorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztp. d. Mssg t_1 i. Min.	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
•	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	0	30—40	26,2"	0,380	0,380		
685	0,207	do.	2	do.	35,4"	0,281	0,282	25,8	$5{,}5 \cdot 10^{16}$
	—	do.	0	30—45	19,9"	0,752	0,752		
735	0,166	do.	3	do.	27,4"	0,545	0,547	27,3	$7{,}4 \cdot 10^{16}$
	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$ g	0	30—40	26,6"	0,374	0,374		
820	0,1734	do.	3	do.	290 "	0,032	0,032	91,4	$1{,}3 \cdot 10^{18}$

Tabelle 23 zeigt, daß die Kristalle PbS"B", die den PbS"A" in der Austauschfähigkeit sehr ähnlich sind (PbS"A" tauscht mit dem 27. Teil, PbS"B" mit dem 17. Teil der Oberfl. aus, vgl. Tabelle 7) durch das Erhitzen stärker verändert werden als PbS"A". Während die auf 820° erhitzten und abgeschreckten Kristalle sich nur mit 62 % der Oberfläche am Austausch beteiligen, tauscht PbS"B" nach der gleichen Behandlung mit der ganzen Oberfläche aus. — Es ist zu berücksichtigen, daß die Anzahl der austauschenden Atome der auf 820° erhitzten Kristalle PbS"B" mit geringerer Genauigkeit gilt, da die gemessene Adsorption nicht nahe bei 50 % liegt.

Es sollte geprüft werden, ob die Veränderung des Kristallgitters durch die Hitze momentan erfolgt, oder ob eine längere Einwirkung die Adsorptionsfähigkeit noch mehr steigert. Ich erhitzte einen Teil der Kristalle PbS"B" 45 Min. auf 685°, einen anderen ebensolange auf 735° und schreckte die Kristalle in Wasser ab. Die Adsorptionsversuche an den so behandelten Kristallen sind in Tabelle 24 enthalten. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Werte für die Anzahl der austauschenden Atome an der Oberfläche der 10 Min. auf die gleiche Temperatur erhitzten und abgeschreckten Kristalle angegeben.

Tabelle 24.

Abhängigkeit des Austausches von der Erhitzungsdauer.

Meßbereich 30—40.

Temperat. in Graden	Menge d Ad. sorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztp. d. Mssg t_1 i. Min.	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austausch. Pb-Atome an 1 g PbS	
								nach 45^m erhitzen	nach 10^m erhitzen
	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	0	14,6"	0,683	0,683			
685	0,235	do.	2	20,5"	0,486	0,487	28,7	$5{,}6 \cdot 10^{16}$	$5{,}5 \cdot 10^{16}$
	—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	0	20,8"	0,479	0,470			
735	0,0934	do.	2	24,3"	0,409	0,410	14,4	$7{,}85 \cdot 10^{16}$	$7{,}4 \cdot 10^{16}$

Durch längeres Erhitzen ist also keine wesentliche Steigerung des Austausches zu erreichen.

Da die Kristalle beim Abschrecken nicht direkt mit dem etwa 700° kälteren Wasser in Berührung kamen, wurde untersucht, ob eine stärkere Abkühlung die Adsorptionsfähigkeit steigerte. Ein Teil der Kristalle PbS"C" wurde daher 10 Min. bei 685° erhitzt und das Reagenzrohr in einen Becher mit flüssiger Luft getaucht; ebenso wurden eine Probe der auf 735° erhitzten PbS"C"-Kristalle und ein Teil von auf 685° erhitztem PbS"B" in flüssiger Luft abgeschreckt. Die Daten der Austauschversuche an den so behandelten Kristallen sind in Tabelle 25 zusammengestellt. In der letzten Spalte ist zum Vergleich die Anzahl der austauschenden Atome der auf die gleiche Temperatur erhitzten und in Wasser abgeschreckten PbS"B"- und PbS"C"-Kristalle angeführt.

Tabelle 25.

Abhängigkeit des Austausches der erhitzten Kristalle von der Stärke der Abkühlung.

Bez. d. Krist.	Temp. in Graden	Menge d. Adsorbens	Pb in Lsg.	Meßbereich	Dauer des Elektrosk.-Abfalls	Zip. d. Mssg. t_1 i. Min.
		—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	30—40	42,9"	0
PbS"C"	685	0,3325	do.	do.	49 "	14
		—	do.	do.	30,8"	0
PbS"C"	735	0,3234	do.	do.	35,4"	8
		—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	do.	27,3"	0
PbS"B"	685	0,2310	do.	do.	59 "	7

Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl der austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS	
			in flüss. Luft abgeschr.	in H_2O abgeschr.
0,231	0,231			
0,202	0,205	11,3	$1{,}7 \cdot 10^{16}$	$1{,}8 \cdot 10^{16}$
0,323	0,323			
0,281	0,283	12,4	$1{,}9(1) \cdot 10^{16}$	$1{,}8(6) \cdot 10^{16}$
0,364	0,364			
0,167	0,168	53,8	$1{,}6(5) \cdot 10^{17}$	$5{,}5 \cdot 10^{16}$

Die Zahlen zeigen, daß die Austauschfähigkeit von PbS"C" durch das Abschrecken in flüssiger Luft nicht anders beeinflußt wird, als durch Abschrecken in Wasser, daß die Kristalle PbS"B" dagegen, die auch nach Erhitzen auf 820° und nachherigem Abschrecken einen ungewöhnlich hohen Austausch zeigen, durch Abschrecken in flüssiger Luft mehr verändert werden, als durch Abschrecken in Wasser.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Uebergangserscheinungen, die von Thimann an natürlichem Bleiglanz beobachtet worden sind, an künstlichem, der in der Austauschfähigkeit dem natürlichen glich, bestätigt werden konnten. Und zwar setzt — wie die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Austausches vom Erhitzen und Abschrecken zeigt - der stärkere Austausch nicht bei einer bestimmten Temp. ein, sondern nimmt von Grad zu Grad zu. Für die Veränderung des Kristallgitters ist es gleichgültig, ob die Kristalle kürzere oder längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden, ehe man sie abschreckt, und andererseits, ob sie plötzlich von 700° auf —190° oder auf Zimmertemperatur abgekühlt werden.

Thimann hat die Adsorption eines gut austauschenden Bleiglanzes durch Erhitzen auf 800° und langsames Abkühlen auf ein Drittel reduziert. Ein analoger Versuch an den nach dem Muckschen Verfahren hergestellten Kristallen gab nicht das gleiche Ergebnis. Denn wenn durch Erhitzen und langsames Abkühlen das Kristallgitter regelmäßiger wird, hätten Kristalle, die vorher schlecht austauschten, nach dieser Behandlung

nicht besser austauschen dürfen. An den Kristallen PbS"D" zeigte sich, daß ein Erhitzen auf 735° und darauf folgende langsame Abkühlung (von 2 Std.) die Adsorption ebenso steigert wie Erhitzen und Abschrecken der Kristalle. Die Parallelversuche sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26.

Einfluß des Erhitzens und langsamen Abkühlens auf die Austauschfähigkeit der Kristalle PbS"D".

Meßbereich 30—40

PbS"D" auf 735° erh.	Menge d. Adsorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztp. d Mssg. t_1 i. Min.	Dauer des Elektrosk.-Abf	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS
	—	$7{,}45 \cdot 10^{-6}$ g	0	33,2"	0,300	0,300		
abgeschr.	0,408	do.	6	53,6"	0,185	0,187	37,7	$3{,}23 \cdot 10^{16}$
langs.	—	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$ g	0	28,5"	0,349	0,349		
abgek.	0,595	do.	3	47 "	0,211	0,212	39,3	$3{,}56 \cdot 10^{16}$

Das Abweichen vom Verhalten der künstlichen langsam abgekühlten Kristalle rührt wahrscheinlich daher, daß die nach Muck hergestellten PbS-Kristalle schon bei 735° beginnende Sinterungserscheinungen zeigen (vgl. das darüber bei PbS"A" Gesagte), während die von Thimann benutzten bei 800° noch nicht gesintert waren. Entsprechend konnten auch die Kristalle PbS"V" durch Erhitzen auf 800° und langsame Abkühlung (3 Stunden) zu völligem Austausch gebracht werden.

Tabelle 27.

Einfluß des Erhitzens und langsamen Abkühlens auf die Austauschfähigkeit der Kristalle PbS "V".

Meßbereich 30—40

Menge d. Adsorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztp. d. Mssg. t_1 i. Min.	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g PbS	Spez. Oberfläche mikroskop. bestimmt
—	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$ g	0	14,1"	0,707	0,707			
0,1338	do.	12	69,3"	0,142	0,144	79,6	$1{,}3 \cdot 10^{18}$	$8{,}9 \cdot 10^{17}$

V. Das Verhalten natürlicher Kristalle.

a) Wismutglanz.

In den folgenden Tabellen sind die Adsorptionsversuche an Bi_2S_3 wiedergegeben. Bi_2S_3"I—III" (Fundort Flekkefjord) wurde mit dem Hammer gespalten; von Bi_2S_3" IV" aus Morro des Almos, Brasilien, wurden durch Fallenlassen eines großen gangartfreien Stückes schöne Spaltungsstücke erhalten. Bei Bi_2S_3"I—III" wurden mittels eines Drahtsiebes Kristalle von übereinstimmender Teilchengröße erhalten. Die Kristalle Bi_2S_3"IV" sind einzeln mit der Pinzette heraus gesucht. Die Kristalle wurden mit verd. HNO_3 gereinigt, die in Lösung gegangenen Bi-Salze mit heißem Wasser herausgelöst. Die Kristalle Bi_2S_3"I—III" wurden im Dampftrockenschrank getrocknet, Bi_2S_3"IV" noch mit Alkohol gewaschen und im Exikkator getrocknet.

Tabelle 28.

Messung der Höhen und Breiten der Bi_2S_3-Kristalle "I—III" in Teilstrichen des Okularmikrometers.

1 Teilstrich = 7,6 µ

Bi_2S_3 "I"

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
8	7	12	9	11	9	6	3	12	10
8	6	9	2	7	1	8	6	13	9
9	4	8	6	6	2	9	8	14	7
13	5	16	9	21	4	11	7	9	8
8	6	7	4	9	1	12	9	19	6
7	6	11	4	4	2	7	4	8	5
7	1	12	7	1	1	14	7	4	2
12	5	5	2	10	7	13	9	20	10
16	9	10	1	10	5	15	6	10	7
8	7	11	4	12	10	20	9	18	6

Mittelwert:

h = 10,6 Teilstr. = 80,6 µ
b = 5,68 Teilstr. = 43,2 µ

Bi_2S_3"II" 1 Teilstr. = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
12	6	10	6	20	10	12	9	20	8
10	8	8	5	9	9	14	7	8	6
18	7	7	5	12	8	16	7	12	10
9	3	22	10	10	9	12	6	10	8
11	6	14	12	18	13	11	9	13	10
13	9	18	14	13	8	9	8	11	9
12,5	9	15	8	22	13	9	6	9	7
23	12	15	8	9	6	8	4	8	5
8	6	8	6	8	6	12	10	12	10
6	6	18	8	7	5	21	9	15	12

Mittelwert:

h = 12,59 Teilstr. = 95,6 µ
b = 8,02 Teilstr. = 61 µ

Bi_2S_3"III" 1 Teilstr. = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
13	11	25	7	15	8	18	9	15	12
18	10	16	10	30	11	12	9	15	12
16	7	10	6	16	5	30	9	17	8
15	10	22	12	19	10	9	3	15	10
22	9	5	4	11	6	34	14	14	9
20	8	2	1	20	10	2	2	20	11
21	6	2	1	14	5	11	10	29	5
13	8	17	5,5	3	1	18	10	2	2
15	11	20	12	23	12	12	9	14	2
5	4	20	11	20	5	15	3	13	2

Mittelwert:

h = 15,66 Teilstr. = 119 µ
b = 7,55 Teilstr. = 57,3 µ

Geometrische Bestimmung zu Bi_2S_3 "IV".

650 Krist. wogen 0,45 g; folglich 1 Krist. $= 6{,}93 \cdot 10^{-4}$ g
spez. Gew. $= 6{,}52$; folglich $I_{(1\ T.)} = 1{,}06 \cdot 10^{3}\mu^3$
durchschnittliche Höhe $= 1500\ \mu$ (mit der Schubleere bestimmt)
folglich $b^2 = 7{,}06 \cdot 10^{4}\mu^2$
$b = 266\ \mu$

Tabelle 29.

Berechnung der spez. Oberflächen der Bi_2S_3-Kristalle aus den Höhen und Breiten (unter Annahme von geraden Prismen mit quadratischer Grundfläche).

Spez. Gew. $= 6{,}52$
$F_{(M)} = 2{,}56 \cdot 10^{-15}$ qcm

Bez. d. Krist.	Bi_2S_3"I"	Bi_2S_3"II"	Bi_2S_3"III"	Bi_2S_3"IV"
$I_{(1\ T.)}$	$1{,}50 \cdot 10^{5}\mu^3$	$3{,}56 \cdot 10^{5}\mu^3$	$3{,}92 \cdot 10^{5}\mu^3$	$1.06 \cdot 10^{8}\mu^3$
Zahl d. T. pro g	$1{,}02 \cdot 10^{6}$	$4{,}31 \cdot 10^{5}$	$3{,}92 \cdot 10^{5}$	$1{,}45 \cdot 10^{3}$
$O_{(1\ T.)}$	$1{,}76 \cdot 10^{4}\mu^2$	$3{,}07 \cdot 10^{4}\mu^2$	$3{,}38 \cdot 10^{4}\mu^2$	$1{,}73 \cdot 10^{2}\mu^2$
$O_{(1\ g)}$ i. qcm	180	132	132	25.1
$O_{(1\ g)}$ in Mol. Bi_2S_3	$7{,}03 \cdot 10^{16}$	$5{,}16 \cdot 10^{16}$	$5{,}16 \cdot 10^{16}$	$9{,}8 \cdot 10^{15}$
$O_{(1\ g)}$ i. At. Bi	$1{,}4 \cdot 10^{17}$	$1{,}1(3) \cdot 10^{17}$	$1{,}1(3) \cdot 10^{17}$	$1{,}9(6) \cdot 10^{16}$

Die Adsorptionsversuche an den Bi_2S_3-Kristallen wurden in in $\frac{1}{100}$ n HNO_3 gesättigter Bi_2S_3-Lösung ausgeführt. Die Bi-Konzentration beträgt $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ g Bi in 25 ccm Lösung. In der folgenden Tabelle sind die Austauschversuche an den Kristallen Bi_2S_3 "I--IV" zusammengefaßt.

Tabelle 30.

Bestimmung des Austausches von natürlichem Wismutglanz.

Bezeichnung der Kristalle	Menge d. Adsorbens	Bi in Lsg.	Zeitpunkt der 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt der 2. Mssg. t_2	Dauer d. El.-Abf.	Meßbereich	Aktivität t_1 (ThB+ThC)	Aktivität t_2 (ThB)	Aktivität t_0 (ThC)	Aktivität t_0 (ThB)	ThC ads. in %	Zahl d. austauschenden Bi-At. an 1 g Bi_2S_3	Spez. Oberfläche mikr. bestimmt in At. Bi
Bi_2S_3"I"	3 g	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$ g	57^m		32"	20–40	0,623		0,658		52,2	$2{,}9 \cdot 10^{17}$	$1{,}4 \cdot 10^{17}$
			$1^h\ 5^m$		44"	do.	0,452		0,315				
				$14^h\ 25^m$	76"	do.		0,261		0,668			
				$14^h\ 27^m$	76,5"	do.		0,259		0,668			
Bi_2S_3"II"	0,9 g	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$ g	28^m		33"	30–40	0,301		0,311		32,8	$1{,}4 \cdot 10^{17}$	$1{,}1 \cdot 10^{17}$
			35^m		44"	do.	0,225		0,209				
				$26^h\ 20^m$	175"	do.		0,055		0,308			
				$26^h\ 24^m$	185"	do.		0,052		0,292			
Bi_2S_3"III"	0,6 g	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$ g	48^m		27"	20–40	0,739		0,778		9,1	$1{,}3 \cdot 10^{17}$	$1{,}1 \cdot 10^{17}$
			52^m		28,7"	do.	0,695		0,707				
				$16^h\ 50^m$	76,8"	do.		0,259		0,779			
				$16^h\ 52^m$	77"	do.		0,258		0,777			
Bi_2S_3"IV"	0,9 g	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$ g	37^m		36,6"	30–40	0,271		0,281		11,0	$3{,}6 \cdot 10^{16}$	$2{,}0 \cdot 10^{16}$
			45^m		42"	do.	0,236		0,250				
				$23^h\ 3^m$	153"	do.		0,063		0,285			
				$23^h\ 8^m$	178"	do.		0,054		0,245			

Tabelle 30 zeigt, daß Wismutglanz zu den natürlichen Kristallen gehört, die sich mit ihrer ganzen Oberfläche am Austausch beteiligen. Der Vergleich der Aktivitäten ThB t_0 zeigt, daß bei Bi_2S_3 "I—III" ein äußerst geringer ThB-Austausch stattfindet, während der aus Brasilien stammende Bi_2S_3 sogar mehr ThB als ThC austauscht. Die Tatsache, daß die molare Löslichkeit von PbS etwa 10 mal so groß ist wie die von Bi_2S_3 (ich übertrage die Löslichkeit in H_2O auf die in $\frac{1}{100}$ n. HNO_3) erklärt noch nicht den äußerst geringen ThB-Austausch für Bi_2S_3 "I—III".

b) Antimonglanz.

Der kinetische Austausch von Antimonglanz konnte auf Grund seiner Isomorphie mit Wismutglanz durch Messung der ThC-Adsorption geprüft werden. Da ThC in neutraler Lösung kolloid ist[10]), wurde in $\frac{1}{100}$ n HNO_3 gearbeitet. Nach dem bei der Bestimmung des Austausches von $BaSO_4$ Gesagten beträgt der Faktor f, mit dem das Verhältnis $\frac{\text{Isotop ads.}}{\text{Isotop Lsg.}}$ multipliziert werden muß, in diesem Fall:

$$\frac{\text{mol. Löslichk. v. } Bi_2S_3 \text{ in in } \frac{1}{100} \text{ gesättigt. } Sb_2S_3 \text{ Lösung}}{\text{mol. Löslichk. v. } Sb_2S_3 \text{ in } \frac{1}{100} \text{ n } HNO_3}$$

Zur Herstellung einer gesättigten Lösung von Sb_2S_3 wurde nach Rose [11]) das Antimon aus einer weinsäurehaltigen salzsauren Lösung von Antimontrioxyd mit H_2S gefällt. Das genügend gereinigte pulverförmige Sulfid wurde durch Erhitzen auf 280° in CO_2 Atm. in kristallinisches übergeführt. Zur Sättigung der Lösung wurde das kristallinische Sb_2S_3 fein verteilt und zwei Tage in 1/100 n HNO_3 geschüttelt.

Die Löslichkeit von Bi_2S_3 in gesättigter Sb_2S_3-Lösung wurde im Anschluß an schon früher verwendete Methoden[12]) unter Verwendung von Radium E als Indikator bestimmt. Ueber die Abscheidung von RaE s. [13]). Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daß mit RaE abgeschiedenes Po die Messung der ß-Strahlung des RaE nicht stört (der Abfall der RaE-Strahlung entsprach dem Gesetz $i_t = i_0 \cdot e^{-\lambda t}$), wurde für die erste Bestimmung das abgeschiedene RaE auf 100 ccm n/10 HNO_3, die 52,7 mg $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ enthielten, verteilt. 2 ccm wurden zur Aktivitätsbestimmung benutzt. (1 ccm entsprach einer Aktivität von 0,0273 relativen Einheiten.) Da der Leerabfall 0,0012 rel. Einheiten betrug, kommen auf 1 ccm 0,0261 rel. Einheiten. Aus den übrigen erwärmten 98 ccm wurde das Wismut quantitativ mit H_2S gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, zum Schluß mit der in 1/100 n gesättigten Sb_2S_3-Lösung und dann mit dieser Lösung in eine Ampulle gespült. Nach zweistündigem Schütteln wurde der Niederschlag abfiltriert. Die ersten Teile des Filtrates wurden evtl. Adsorption halber durch die Filtriergeräte nicht zur Löslichkeitsbestimmung benutzt. 45 ccm des Filtrates wurden auf einem Uhrglase eingedampft. Die Aktivität des Uhrglases betrug 0,0034 rel. Einheiten. Davon kommen 0,0012 Einheiten auf den Leerabfall; die 45 ccm hatten also dem Uhrglase eine Aktivität von 0,0022 rel. Einheiten erteilt. Da nun die in 98 ccm enthaltene Aktivität von 2,56 rel. E. auf 52,7 mg $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ bezw. 55,8 mg Bi_2S_3 verteilt war,

[10]) Paneth, Monatsh. f. Chem. **34**, 401 (1923); Koll. Z. S. **13**, 1—4 (1913).
[11]) Pogg. **89**, 123 (1853).
[12]) Hevesy und Paneth, Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 323 (1913)
Hevesy und Rona, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 303 (1915).
[13]) Paneth und Hevesy, Lehrb. d. Radioaktivität, 149 (1923).

entsprechen 0,0022 rel Einheiten $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Bi_2S_3. Soviel hat sich in 45 ccm gelöst, in 100 ccm also $1{,}06 \cdot 10^{-4}$ g Bi_2S_3.

Entsprechend wurde eine zweite Bestimmung ausgeführt, für die die Zahlen in Tabelle 31 angegeben sind.

Tabelle 31.

2. Bestimmung der Löslichkeit von Bi_2S_3 in gesättigter Sb_2S_3-Lösung.

100 ccm entsprechen 10 mg $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$
97 „ „ 10,35 „ Bi_2S_3
1 ccm + Leerabf. entspr. 0,0236 rel. E.
„ „ 0,0012 „ „

---

1 ccm entspr. also 0,0224 rel. E.
97 „ „ „ 2,17 „ „ entspr. 10,35 mg Bi_2S_3
35 ccm d. untersucht. Lsg. + Leerabf. entspr. 0,0075 rel. E.
Leerabf. „ 0,0012 „ „

---

35 ccm d. untersucht. Lsg. entspr. also 0,0063 rel. E.
2,17 rel. E. entspr. 10,35 mg Bi_2S_3
35 ccm entspr. 0,0063 „ „ „ $3 \cdot 10^{-5}$ g Bi_2S_3
100 ccm „ $8{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Bi_2S_3

Mittelwert aus beiden Messungen:
$9{,}6 \cdot 10^{-5}$ g $Bi_2S_3 = 1{,}9 \cdot 10^{-7}$ Mole Bi_2S_3

Die Löslichkeit von Sb_2S_3 in 1/100 n HNO_3 wurde durch wiederholtes Eindampfen von 400 ccm und Wägen des Rückstandes als Sb_2O_3 bezw. Sb_2O_4 bestimmt. Im Mittel erhielt ich $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ g Sb_2S_3 als Löslichkeit in 100 ccm, in Mole umgerechnet $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Mole Sb_2S_3. Das Verhältnis $\frac{\text{Isotop ads.}}{\text{Isotop Lsg.}}$ ist also noch mit dem Faktor $\frac{1{,}9 \cdot 10^{-7}}{1{,}3 \cdot 10^{-6}} = 0{,}146$ zu multiplizieren.

Tabelle 32.

Höhen und Breiten der Sb_2S_3-Kristalle in Teilstrichen des Okularmikrometers.

(1 Teilstr. = 7,6 µ).

Sb_2S_3 "I"

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
20	19	11	9	20	18	25	23	22	18
22	17	18	12	12	11	2	1	20	16
21	14	18	16	15	10	22	17	32	25
13	12	20	15	17	11	17	13	14	13
13	9	22	17	17	16	14	12	19	12
17	16	27	23	12	12	3	1	15	9
13	9	20	17	17	12	18	15	25	15
15	15	30	25	16	14	22	15	20	19
29	14	20	15	22	16	22	17	20	17
20	10	28	20	20	13	13	13	20	20

Mittelwert:
h = 18,6 Teilstr. = 141 µ
b = 14,6 „ = 111 µ

Sb_2S_3"II"

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
70	45	28	27	70	25	40	20	49	20
130	35	85	43	55	27	80	60	80	45
80	46	40	40	100	40	120	47	70	33
70	35	70	55	55	35	65	35	45	25
50	34	32	20	37	34	74	30	110	18
37	25	92	36	65	35	40	30	70	43
110	30	80	45	40	15	80	25	80	20
30	30	63	40	40	40	90	30	60	25
50	50	60	45	70	25	80	18	40	35
32	21	55	40	40	40	30	30	35	20

Mittelwert:

h = 63,5 Teilstr. = 483 µ
b = 33,3 „ = 253 µ

Tabelle 33.

Berechnung der spez. Oberflächen der Sb_2S_3-Kristalle aus den mikroskopischen Messungen (unter Annahme von geraden Prismen mit quadratischer Basis).

spez. Gew. = 4,7
$F_{(M)}$ = $2.4 \cdot 10^{-15}$ qcm

Bez. d. Krist.	Sb_2S_3"I"	Sb_2S_3"II"
I (1 T.)	$1.74 \cdot 10^6 \mu^3$	$3.1 \cdot 10^7 \mu^3$
Zahl d. T. pro g	$1.22 \cdot 10^5$	$6.87 \cdot 10^3$
O (1 T.)	$8.74 \cdot 10^4 \mu^2$	$6.17 \cdot 10^5 \mu^2$
O (1 g) in qcm	107	42.3
O (1 g) in Mol. Sb_2S_3	$4.47 \cdot 10^{16}$	$1.77 \cdot 10^{16}$
O (1 g) i. At. Sb	$8.9(4) \cdot 10^{16}$	$3.5(4) \cdot 10^{16}$

Tabelle 34.

Bestimmung des Austausches der natürlichen Sb_2S_3-Kristalle.
(f = 0,146)

Bez. d. Krist.	Menge d. Adsorbens	Sb in Lsg	Meßbereich	Zeitpunkt d. 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt d. 2. Mssg t_2	Dauer d. El-Abfalls	
Sb_2S_3"I"	0,219 g	$4.72 \cdot 10^{-5}$ g	20—40	56^m		105"	
		do.	do.	$1^h\,10^m$		141"	
		do.	do.		15^h		260"
		do.	do.		$15^h\,18^m$		275"
Sb_2S_3"II"	0,488 g	do.	do.	56^m		105"	
		do.	do.	$1^h\,24^m$		138,5"	
		do.	do.		15^h		260"
		do.	do.		$15^h\,27^m$		278"

Aktivität t_1 (ThC+ThB)	Aktivität t_2 (ThB)	Aktivität t_0 (ThC)	Aktivität t_0 (ThB)	ThC ads. in %	Z. d. austauschenden Sb-At. an 1 g Sb_2S_3	spez. Oberfläche mikrosk. bestimmt
0,189		0,201				
0,140		0,107		46.8	$1,4 \cdot 10^{17}$	$8,9 \cdot 10^{16}$
	0,075		0,200			
	0,071		0,193			
0.189		0.201				
0,142		0,106		47,2	$6,4 \cdot 10^{16}$	$3,5 \cdot 10^{16}$
	0.075		0.200			
	0,070		0,192			

Natürlicher Antimonglanz tauscht also ebenso wie Wismutglanz mit der ganzen Oberfläche aus. — Die Anzahl der austauschenden Sb-Atome auf Grund der Adsorption von ThB würde nur einen Bruchteil der an der Oberfläche vorhandenen Atome ergeben. Während also ein vollkommener kinetischer Austausch zwischen den Sb-Atomen an der Oberfläche des Grauspießglanzes und den Bi-Atomen der Lösung stattfindet, tauscht nur ein Bruchteil der an der Oberfläche befindlichen Sb-Atome mit dem Blei der Lösung aus. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß Sb_2S_3 mit Bi_2S_3 isomorph ist, während PbS und Sb_2S_3 verschiedenen Kristallsystemen angehören. Aus demselben Grunde findet auch kein Eindringen von Pb-Atomen in das Gitter des $BiPO_4$ und in der Regel auch nicht in das des Bi_2S_3 statt.

VI. Das Verhalten von Metallen.

a) Blei.

Während die Adsorptionsversuche an natürlichen und künstlichen Kristallen den kinetischen Austausch in höchstens monomolekularer Schicht ergeben haben, tauscht nach von Hevesy [14]) Blei in mehrfacher Schicht aus. Eine Reihe von mir angestellter Versuche an reinstem Blei „Kahlbaum" ergab dasselbe Resultat. — Zur Herstellung einer möglichst großen Oberfläche wurde das Blei zu Blech ausgewalzt, das Blech in Streifen und diese in kleine Quader geschnitten. Unmittelbar vor dem Adsorptionsversuch wurde das Blei im Glasgoochtiegel zuerst mit heißem Alkohol gewaschen, dann mit Säure ein Teil der Oberfläche abgelöst. Hierauf wurden die in Lösung gegangenen Bleisalze zuerst mit immer verdünnterer Säure, dann mit luftfrei gemachtem Wasser entfernt. Nach Waschen mit Alkohol wurde das Blei im Vakuumexsikkator getrocknet.

[14]) Private Mitteilung.

Tabelle 35.
Mikroskopische Oberflächenbestimmung.
1 Teilstrich = 7,6 μ

h	b	h	b	h	b	h	b	h	b
30	15	80	80	60	30	90	40	45	30
60	40	50	45	40	40	45	30	80	50
70	50	80	55	50	30	40	30	70	40
35	30	100	40	60	25	40	35	80	35
70	35	80	40	50	30	35	30	50	30
25	25	30	5	80	15	10	10	35	25
35	30	40	30	25	15	80	35	50	40
50	40	40	10	40	25	65	35	70	30
80	80	50	50	35	35	80	30	70	35
80	20	10	10	80	50	65	25	80	30

Mittelwert:

h = 95,9 Teilstr. = 424 μ
b = 33,4 Teilstr. = 254 μ
Spez. Gew. = 11,33
$F_{(At.)} = 9{,}7 \cdot 10^{-16}$ qcm

$I_{(1\ T)} = 2{,}73 \cdot 10^{7} \mu^3$ $\quad O_{(1\ T.)} = 5{,}6 \cdot 10^{5} \mu^2$
Z. d. T. pro g $= 3{,}23 \cdot 10^{3}$ $\quad O_{(1\ g)} = 18{,}1$ qcm
$= 1{,}9 \cdot 10^{16}$ At. Pb

Vorversuche mit Blei von ähnlicher spez. Oberfläche hatten ergeben, daß die Adsorptionsversuche in einer mindestens 1/100 n HCl bzw. 1/50 n HNO_3 ausgeführt werden mußten. Wurden z. B. 3,77 g Blei von der spez. Oberfläche $1{,}05 \cdot 10^{16}$ At. Pb (10,2 qcm) mit 10 ccm 1/1000 n HNO_3 von der Bleikonzentration $1{,}87 \cdot 10^{-3}$ g Pb in 10 ccm geschüttelt, so trat trotz Hindurchleitens von Wasserstoff durch die Ampulle Oxydation ein. — Beim Arbeiten mit den starken Säurekonzentrationen löste sich ein Teil der Oberfläche, so daß die Bleikonzentration in Lösung nach dem Adsorptionsversuch bestimmt bzw. nachgeprüft werden mußte. (Wägung des Uhrglases vor und nach dem Versuch.) Wurden 9,6 g (Versuch I) von der spez. Oberfläche $1{,}9 \cdot 10^{16}$ Atome Pb mit 6 ccm 1/100 n HCl, die auf den Liter 1,8 g $PbCl_2$ enthielt, geschüttelt, so waren nach 5 Min. Schüttelzeit in 2 ccm 4,8 statt 3,6 mg $PbCl_2$, in 6 ccm also $1{,}44 \cdot 10^{-2}$ g $PbCl_2$ bzw. $1{,}07 \cdot 10^{-2}$ g Pb.

Die Tabelle 36 gibt die Versuche wieder, die zur Bestimmung des Austausches der Bleiquader gemacht wurden. Versuch II wurde wie I in 1/100 n HCl ausgeführt, die auf den Liter 2,5 g $PbCl_2$ enthielt (es war wieder mehr Blei auf dem Uhrglase, auf dem die Versuchslösung eingedampft wurde als der Pb-Konzentration der Lösung entsprach). Versuch III wurde in 1/50 n HNO_3 ausgeführt, die auf den Liter 5,5 g $Pb(NO_3)_2$ enthielt. Die Versuche II und III sind mit denselben Quadern wie I ausgeführt, das Blei hatte in so schwacher Säure (zur Entfernung der Aktivität) gestanden, daß keine Vergrößerung der Oberfläche eintreten konnte.

Tabelle 36.

Bestimmung des Austausches von metallischem Blei
(spez. Oberfläche = $1{,}9 \cdot 10^{16}$ At. Pb).
Meßbereich 30—40.

Vers.	Menge d. Adsorbens i. g	Pb in Lsg.	Ztp. d. Mssg. t_1 i. Min.	Dauer des Elektrosk.-Abf.	Akt. t_1	Akt. t_0	Ads. in %	Zahl d. austauschenden Pb-Atome an 1 g Pb
I	—	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$ g	0	33"	0,301	0,301		
	9.6	do.	3	71"	0,139	0.140	53,5	$3.75 \cdot 10^{18}$
II	—	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$ g	0	19,4"	0,514	0,514		
	6.74	do.	1	34,4"	0,289	0,289	43,8	$4{,}63 \cdot 10^{18}$
III	—	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$ g	0	35,2"	0,282	0,282		
	7.5	do.	2	53,0"	0,187	0,188	33,4	$7{,}04 \cdot 10^{18}$

Die Tabelle zeigt für Versuch I 200-fachen Austausch
„ „ II 240- „ „
„ „ III 370- „ „

Bei Austausch in monomolekularer Schicht hätte, wie sich aus der Grundgleichung $\frac{x}{100-x} = \frac{\text{El a. d. Oberfl.}}{\text{El. Lsg.}}$ berechnen läßt, bei Versuch I eine kaum bemerkbare Adsorption von 0,6% stattgefunden.

b) **Künstliches und natürliches Wismut.**

Kahlbaumsches reinstes Wismut wurde in einem Porzellantiegel geschmolzen. Nachdem die Masse langsam teilweise erkaltet war, wurde der in der Mitte noch flüssige Teil abgegossen. Die Wismutkristalle setzten sich in der napfförmigen Vertiefung in schönen Rhomboedern treppenförmig übereinander ab. Die Kristalle wurden durch leichten Schlag mit dem Hammer gespalten, mit verd. HNO_3 gereinigt. Sodann wurde das in Lösung gegangene Wismut mit HNO_3 von immer geringerer Konzentration entfernt. Schließlich wurden die Kristalle mit dest. H_2O, dann mit abs. Alkohol gewaschen und getrocknet.

Tabelle 37.

Mikroskopische Oberflächenbestimmung des Kahlbaumschen Wismuts.
1 Teilstr. = 7,6 µ

h	b	h	b	h	b
40	30	30	20	40	30
30	15	40	30	40	30
40	20	40	30	30	15
30	25	30	20	40	30
35	15	30	20	20	15
20	10	5	2	5	3
30	20	28	25	25	18
10	5	35	25	30	10
40	20	50	40	20	15
25	15	50	25	40	30

Mittelwert:
h = 30,9 Teilstr. = 235 µ
b = 20,3 Teilstr. = 154 µ

Die Berechnung der spez. Oberfläche ist ausgeführt unter Annahme von geraden Prismen.

spez. Gew	$= 9{,}8$
$F_{(At.)}$	$= 1{,}07 \cdot 10^{-15}$ qcm
$I_{(1\ T.)}$	$= 5{,}58 \cdot 10^{6} \mu^3$
Zahl d. T. pro g	$= 1{,}83 \cdot 10^{4}$
$O_{(1\ T.)}$	$= 1.93 \cdot 10^{5} \mu^2$
$O_{(1\ g)}$	$= 35{,}3$ qcm
	$= 3.3 \cdot 10^{16}$ At. Bi

Auch bei Wismut mußte in saurer Lösung gearbeitet werden, und zwar hier wegen der schon erwähnten kolloidalen Natur des ThC. Die Konzentration an Bi wurde durch Wägung des Uhrglases, auf dem die Versuchslösung eingedampft wurde, vor und nach dem Versuch bestimmt. Für Versuch I wurden 5,6 g Wismut mit 5 ccm 1 100 n HNO_3, die auf den Liter 1 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ enthielt, für Versuch II 5,2 g mit 4 ccm der gleichen Lösung geschüttelt. Die Daten der Austauschversuche befinden sich in Tabelle 38.

Tabelle 38.

Bestimmung des Austausches des Kahlbaumschen Wismuts.
(spez. Oberfl. $3{,}3 \cdot 10^{16}$ At. Bi).

Vers.	Menge d. Adsorb. i. g	Bi in Lsg.	Meßbereich	Zeitpunkt d. 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt d. 2. Mssg. t_2	Dauer des 1. Abfalls	Dauer des 2. Abfalls
I	5,6	$4{,}13 \cdot 10^{-3}$ g	30 – 40	27^m		43,8"	
		do.	do.	29^m		68 "	
		do.	do.		$13^h\ 2^m$		99"
		do.	do.		$13^h\ 13^m$		110"
II	5.2	$3{,}05 \cdot 10^{-3}$ g	do.	31^m		45 "	
		do.	do.	35^m		83,6"	
		do.	do.		$20^h\ 51^m$		165"
		do.	do.		$20^h\ 56^m$		225"

Aktivität t_1 (ThC+ThB)	Aktivität t_2 (ThB)	Aktivität t_0 (ThC)	Aktivität t_0 (ThB)	ThC ads. in %	Zahl der austauschenden Bi-Atome an 1 g Bi
0,226		0,233			
0,145		0,129		44,6	$1{,}74 \cdot 10^{18}$
	0,099		0,232		
	0,089		0,210		
0,220		0,227			
0,118		0,103		54,7	$2{,}06 \cdot 10^{18}$
	0,0586		0,230		
	0,0425		0,167		

Der Vergleich der Anzahl der austauschenden Atome mit der mikroskopisch bestimmten spez. Oberfläche zeigt den rd. 60-fachen Austausch des Kahlbaumschen Wismuts. Für Versuch I würde sich bei Austausch in monomolekularer Schicht die Adsorption wie folgt berechnen:

$$\frac{x}{100-x} = \frac{\text{El a. d. Oberfl.}}{\text{El i. Lsg.}}$$

$$1 \text{ g Bi} = 2{,}92 \cdot 10^{21} \text{ At.}$$

$$\frac{1}{\frac{x}{100-x}} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{16} \cdot 5{,}6 \cdot 2{,}92 \cdot 10^{-21}}{4{,}13 \cdot 10^{-3}}$$

$$x = 1{,}5\,\%$$

Es würde also eine kaum merkliche Adsorption eintreten. — Aus dem Vergleich der Aktivitäten t_0 (ThB) geht hervor, daß auch eine ThB-Adsorption stattfindet, die mehrfachem Austausch entspricht, ebenso wie eine Messung der ThC-Aktivitäten bei metallischem Blei ThC-Austausch ergab. Während Blei- und Wismutsalze im allgemeinen nur für den Fall der Isomorphie mit anderen Schwermetallsalzen sich durch die betr. Kationen vertreten lassen, findet zwischen metallischem Blei und Wismut ein kinetischer Austausch statt, obwohl beide Elemente sicher nicht isomorph sind (Blei kristallisiert im regulären System, Wismut im hexagonalen).

Reinstes Wismut Merck (purissimum arsenfrei) wurde, ohne daß es umgeschmolzen wurde, gespalten und wie das Kahlbaumsche Wismut gereinigt. Aus dem Gewicht einer bestimmten Anzahl von Teilchen ergibt sich unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes der Inhalt eines Teilchens. Die Höhe der Kristalle wurde mit der Schubleere zu 1,9 mm bestimmt.

1445 Kristalle wogen 10,3 g
1 Krist. $= 7{,}13 \cdot 10^{-3}$ g
$I_{(1\ T.)} = 7{,}28 \cdot 10^{8}\,\mu^3$
h $= 1900\,\mu$ (Bestimmung d. spez. Oberfl. unter
folgl. $b^2 = 3{,}83 \cdot 10^{5}\,\mu^2$ Annahme von geraden Prismen mit
b $= 619\,\mu$ quadrat. Grundfläche.)
$O_{(1\ T.)} = 5{,}47 \cdot 10^{6}\,\mu^2$
Z. d. T. pro g $= 1{,}4 \cdot 10^{2}$
$O_{(1\ g)} = 7{,}6$ qcm
$= 7{,}2 \cdot 10^{15}$ At. Bi

Tabelle 39.

Bestimmung des Austausches der Merckschen Wismutkristalle.
(spez. Ob. $= 7{,}2 \cdot 10^{15}$ At. Bi).

Vers.	Menge d. Adsorb. i. g	Bi in Lsg.	Meßbereich	Zeitpunkt d. 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt d. 2. Mssg. t_2	Dauer des 1. Abfalls	Dauer des 2. Abfalls
I	10	$4{,}38 \cdot 10^{-3}$ g	30—45	30^m		17,8“	
		do.	do.	31^m		24 “	
		do.	do.		$18^h\,48^m$		58,2“
		do.	do.		19^h		70 “
II	8,5	$5{,}38 \cdot 10^{-3}$ g	30—40	24^m		47 “	
		do.	do.	27^m		57,6“	
		do.	do.		$13^h\,59^m$		112,4“
		do.	do.		$14^h\,2^m$		125 “

Aktivität t_1 (ThC+ThB)	Aktivität t_2 (ThB)	Aktivität t_0 (ThC)	Aktivität t_0 (ThB)	ThC ads. in %	Zahl der austauschenden Bi-Atome an 1 g Bi
0,841		0,864			
0,623		0,611		29,5	$5{,}3 \cdot 10^{17}$
	0,256		0,875		
	0,212		0,734		
0,211		0,217			
0,172		0,171		21,2	$5{,}0 \cdot 10^{17}$
	0,087		0,217		
	0.078		0.195		

Die Tabelle zeigt den rd. 70-fachen Austausch des Merckschen Wismuts. Daß Wismut und Blei in mehrfacher Schicht austauschen, geht schon aus der Tatsache hervor, daß diese Metalle mit sehr viel mehr Säure behandelt werden mußten als irgend welche anderen Kristalle, um die Aktivität gleich nach dem Adsorptionsversuch zu entfernen.

Bi-Einkristalle.

Da die Bi-Kristalle "Merck" eine rauhe Oberfläche hatten und auch die Bi-Kristalle, die aus Kahlbaumschen Wismut hergestellt waren, eine spez. Oberfläche hatten, die vielleicht größer war als die aus der mikroskopischen Messung gefolgerte, war es von Interesse, das Verhalten der Einkristalle festzustellen, die Dr. Mark mir zur Verfügung stellte. Zur Herstellung einer größeren spez. Oberfläche wurden die Einkristalle gespalten; die Spaltungsstücke hatten eine glatte Oberfläche, ein mehrfacher Austausch war also nicht auf innere Adsorption zurückzuführen.

Tabelle 40.

Mikroskopische Bestimmung der spez. Oberfläche der Bi-Einkristalle.

1 Teilstr. = 7,6 μ

h	b	h	b	h	b
100	80	80	80	50	45
75	50	100	70	80	60
70	50	80	60	130	30
80	70	110	80	80	80
80	70	100	80	70	50
80	80	80	50	100	70
70	40	100	100	100	70
80	70	80	65	80	50
90	60	60	50	100	100
80	60	70	70	90	90

Mittelwert:

h = 84,8 Teilstr. = 644 μ
b = 66 Teilstr. = 501 μ

$I_{(1\ T.)} = 1{,}62 \cdot 10^{8} \mu^3$ $\quad O_{(1\ T)} = 1{,}79 \cdot 10^{6} \mu^2$

Z. d. T. pro g $= 6{,}3 \cdot 10^{2}$ $\quad O_{(1\ g)} = 11{,}3$ qcm

$= 1{,}05 \cdot 10^{16}$ At. Bi

spez. Ob. $\triangleq 1{,}05 \cdot 10^{16}$ At. Bi

Tabelle 41.

Bestimmung des Austausches der Bi-Einkristalle.

Vers.	Menge d. Adsorb. i g	Bi in Lsg.	Meßbereich	Zeitpunkt d. 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt d. 2. Mssg. t_2	Dauer des 1. Abfalls	Dauer des 2. Abfalls
I	1,35	$2{,}68 \cdot 10^{-3}$ g	30—40	26m		12,4"	
		do.	do.	30m		14 "	
		do.	do.		6h 39m		18,4"
		do.	do.		6h 42m		19 "
II	0,89	$2{,}73 \cdot 10^{-3}$ g	30—40	31m		18 "	
		do.	do.	32m		19,4"	
		do.	do.		14h 31m		43,8"
		do.	do.		14h 33m		45,8"
III	2,5	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$ g	30 - 40	42m		66 "	
		do.	do.	44m		85,2"	
		do.	do.		18h 17m		202 "
		do.	do.		18h 23m		230 "

Aktivität t_1 (ThC+ThB)	Aktivität t_2 (ThB)	Aktivität t_0 (ThC)	Aktivität t_0 (ThB)	ThC ads. in %	Zahl der austauschenden Bi-Atome an 1 g Bi
0,805		0,825			
0,712		0,708		14,2	$9{,}6 \cdot 10^{17}$
	0,542		0,836		
	0.525		0,814		
0,554		0,568			
0,514		0,522		8,1	$7{,}9 \cdot 10^{17}$
	0,226		0,584		
	0,216		0,559		
0,150		0,157			
0,115		0,110		30	$1{,}2 \cdot 10^{18}$
	0,048		0,159		
	0,042		0,140		

Der Mittelwert aus den drei Versuchen $9{,}8 \cdot 10^{17}$ zeigt, daß bei den untersuchten Bi-Einkristallen der Austausch in rd. 94-facher Schicht stattgefunden hat.

Bi natürlich:

Für die nächsten Versuche wurde natürliches Wismut (Fundort Tazna, Bolivia) verwandt. Da nach den bisherigen Versuchen viele natürliche Kristalle schlecht austauschen, war es nicht ausgeschlossen, daß das natürliche Wismut im Gegensatz zu dem künstlichen keinen abnorm hohen Austausch zeigen würde.

Geometrische Bestimmung des natürlichen Wismuts.

400 Kristalle wogen 1,00 g
1 Kristall $= 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ g
spez. Gew. = 9.8 folgl. $I_{(1\ T.)} = 2{,}55 \cdot 10^{8} \mu^3$ (Berechnung der spez. Oberfl. unter Annahme von geraden Prismen mit quadratischer Grundfläche.)
$h = 1200 \mu$
$b^2 = 2{,}12 \cdot 10^{5} \mu^2$
$b = 460 \mu$
$O_{(1\ T.)} = 2{,}62 \cdot 10^{6} \mu^2$
Z. d. T. pro g $= 4{,}0 \cdot 10^{2}$
$O_{(1\ g)} = 9{,}8 \cdot 10^{15}$ At. Bi

(h wurde mit der Schubleere bestimmt,
b folgt dann aus den Werten $I_{(1\ T.)}$ u. h)

Tabelle 42.

Bestimmung des Austausches von natürlichem Wismut.

Vers.	Menge d. Adsorb. i. g	Bi in Lsg.	Meßbereich	Zeitpunkt d. 1. Mssg. t_1	Zeitpunkt d. 2. Mssg. t_2	Dauer des 1. Abfalls	Dauer des 2. Abfalls
I	3	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$g	30—45	30^m		26,3"	
		do.	do.	36^m		31,4"	
		do.	do.		$16^h\ 13^m$		71,6"
		do.	do.		$16^h\ 19^m$		82 "
II	2	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$g	30—40	31^m		12,5"	
		do.	do.	32^m		14,7"	
		do.	do.		$21^h\ 21^m$		47,6"
		do.	do.		$21^h\ 33^m$		53 "
III	2,3	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$g	do.	30^m		12 "	
		do.	do.	33^m		13,6"	
		do.	do.		$17^h\ 10^m$		35 "
		do.	do.		$17^h\ 13^m$		37,2"

Aktivität t_1 (ThC+ThB)	Aktivität t_2 (ThB)	Aktivität t_o (ThC)	Aktivität t_o (ThB)	ThC ads. in %	Zahl der austauschenden Bi-Atome an 1 g Bi
0,568		0,583			
0,476		0,481		17,5	$8{,}1 \cdot 10^{17}$
	0,207		0,598		
	0,181		0,526		
0,798		0,820			
0,688		0,693		15,5	$6{,}2 \cdot 10^{17}$
	0,208		0,840		
	0,187		0,765		
0,831		0,852			
0,733		0,732		14,1	$8{,}1 \cdot 10^{17}$
	0,284		0,873		
	0,267		0,823		

Der Vergleich der Anzahl der austauschenden Atome mit der spez. Oberfläche zeigt den rd. 75-fachen Austausch des natürlichen Wismuts. Während Blei- und Wismutsalze sich in höchstens monomolekularer Schicht am kinetischen Austausch beteiligen, tauschen die bisher untersuchten Blei- und Wismutkristalle in rd. 200- bzw. 100-facher Schicht aus.

VII. Photographische Aufnahmen aktivierter Kristallflächen.

Die Messung der Abnahme der Aktivität einer Lösung infolge des kinetischen Austausches der Atome an der Oberfläche mit denen der Lösung gibt die Anzahl der austauschenden Atome an. Die Verfolgung des Austauschprozesses mit der photographischen Platte zeigt die Stellen der Kristallflächen, an denen die Adsorption stattfindet. Während nach Versuchen von Horowitz[15]) der Austausch gleichmäßig auf der Kristallfläche verteilt sein soll, zeigte bereits eine Aufnahme von Thimann, daß Crocoit an den Längskanten am stärksten austauscht. Ich konnte durch zahlreiche Aufnahmen von aktiviertem Crocoit, wobei ich die Stärke der Ablösung der Kristalle, die Aktivität und die Einwirkungsdauer auf die photographische Platte variierte, feststellen, daß die Kanten der Kristalle stets die stärkste Schwärzung verursachen (s. Bild 1). Die für diese Aufnahmen benutzten Kristalle waren wiederholt mit Salpetersäure abgelöst worden. Die ersten Versuche mit noch gar nicht gereinigten Kristallen zeigten bereits, daß der stärkste Austausch an den Rändern stattfindet. Die günstigste Einwirkungsdauer der aktivierten Kristalle betrug bei den zur Verfügung stehenden Aktivitäten 1 Std. Bei längerer Einwirkung waren die Ränder nicht mehr so deutlich; man erhält dann infolge von Randstrahlung und Ueberbelichtung ein unscharfes Bild der aktivierten Kristalle. Für die Aufnahmen der Kristalle, die ThB-Austausch zeigen, wurde das radioaktive Gleichgewicht abgewartet. Die Kristalle, die ThC austauschen, wurden mit einer Lösung geschüttelt, bei der ThC mit ThB bereits im Gleichgewicht war, und dann möglichst rasch auf die Schichtseite einer photographischen Platte gebracht. — Ebenso wie Crocoit, der zu 50% austauscht, verhalten sich die mit der ganzen Oberfläche austauschenden Kristalle Wismutglanz und Antimonglanz. Infolge der stärkeren Löslichkeit von Sb_2S_3 (zur Entfernung der anhaftenden aktiven Lösung wurden die Kristalle mit Wasser dekantiert) ist die Schwärzung der photographischen Platte durch Sb_2S_3 schwächer als durch Bi_2S_3 (s. Bild 2). — Die Bilder 3 a und 3 b zeigen neben Crocoit natürlichen bzw. künstlichen Bleiglanz. Die beiden Adsorptionsversuche wurden in der gleichen aktiven Lösung ausgeführt, die Kristalle mit gleich viel Wasser möglichst gleichmäßig dekantiert; die Einwirkungsdauer auf die photographische Platte war die gleiche. Dementsprechend ist auch auf beiden Platten die Schwärzung durch die (rhombischen) Crocoitkristalle annähernd gleich, während Platte 3 b daneben die nur geringe Schwärzung der schlecht austauschenden natürlichen Bleiglanzkristalle, 3 a den guten Austausch des künstlichen Bleisulfids zeigt. Man erkennt bei Vergrößerung mittels einer Lupe, daß die Ränder des natürlichen Bleiglanzes am meisten geschwärzt sind, während bei den künstlichen PbS-Kristallen die Schwärzung auf die Fläche gleichmäßig verteilt ist. — Auch die Metalle Blei und Wismut, die mit einem Vielfachen ihrer Oberfläche sich am kinetischen Austausch beteiligen, zeigen den stärksten Austausch an den Kanten (s. Bild 4 a, 4 b).

[15]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II a. **132**, 375/85 (1924)

VIII. Zusammenfassung.

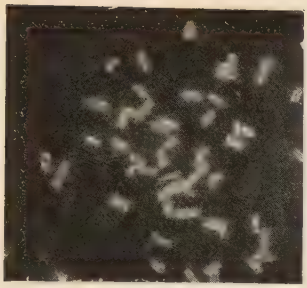
Durch die vorliegende Untersuchung ist gezeigt, daß der kinetische Austausch zwischen Kristallen und ihrer gesättigten Lösung in verschiedener Weise erfolgen kann. Während bei einzelnen so viele Atome am Austausch teilnehmen wie der geometrischen Größe der Oberfläche entspricht, sind bei anderen nur wenige Prozente dieser Menge am Austausch beteiligt. Dieser letztere Fall ist besonders bei natürlich vorkommenden Kristallen häufig. Doch ist es gelungen, einen nicht austauschenden Kristall nach einem besonderen Verfahren auch künstlich herzustellen. Auch bei den gut austauschenden Kristallen sprechen photographische Beobachtungen dafür, daß der Austausch hauptsächlich von den Rändern aus erfolgt. Aus der Verschiedenheit im Austauschvermögen einer und derselben Kristallart je nach ihrer Entstehung muß man auf minimale und mit den üblichen Methoden (Mikroskopie, Röntgenspektroskopie) nicht nachweisbare Unterschiede im Kristallgitter schließen.

Die vorliegende Arbeit wurde von Weihnachten 1923 bis Weihnachten 1925 im Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

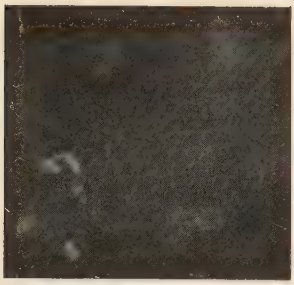
Herrn Professor Dr. F. Paneth, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, bin ich für die Ratschläge und stete Unterstützung bei ihrer Anfertigung zu großem Dank verpflichtet.

Den Herren Professoren Dr. A. Johnsen und Dr. M. Belowsky danke ich für die freundliche Ueberlassung von Mineralien.

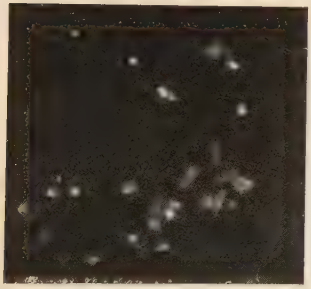
1



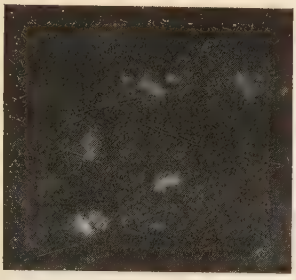
2



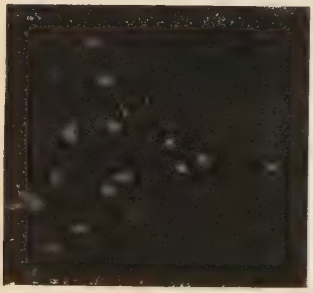
3 a



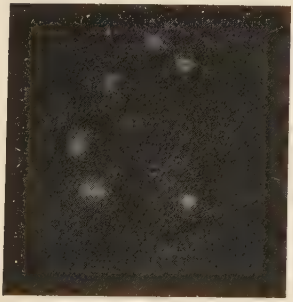
3 b

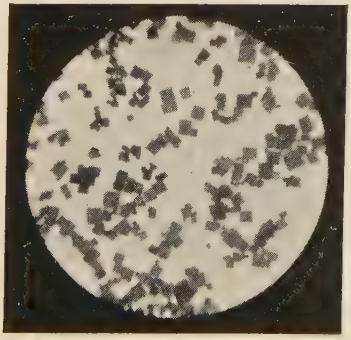


4 a

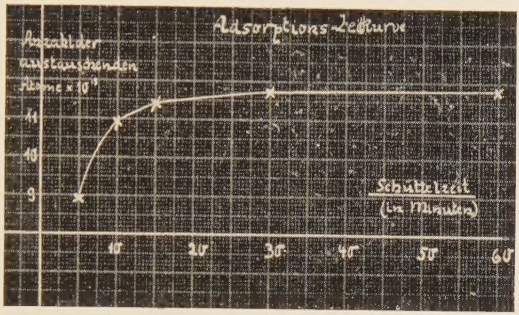


4 b

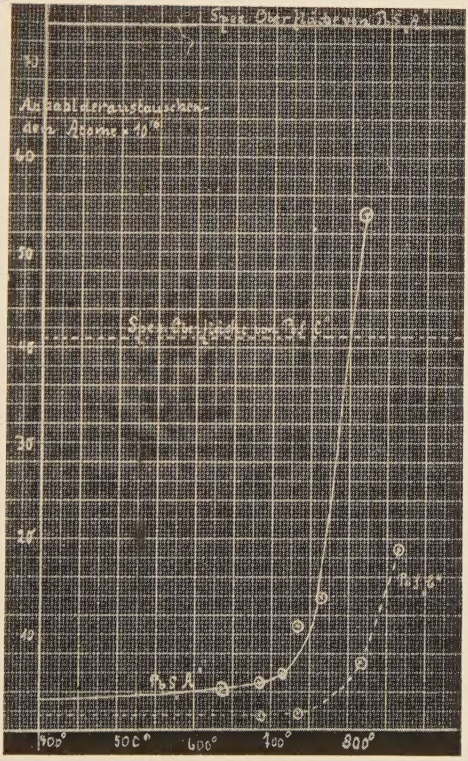




Pb S"A"
(75 fache Vergrößerung)



Zu Seite 11/12



Zu Seite 19/20

Lebenslauf.

Am 24. Juli 1901 wurde ich, Adrienne Gertrud Adele Eisner, als Tochter des Kaiserlichen Rates Robert Eisner, Direktor der Oesterreichischen Eisenbahn-Verkehrs-Anstalt, in Wien geboren. Nach dem Tode meines Vaters und der Wiederverheiratung meiner Mutter mit dem Senatspräsidenten Dr. Spiegelthal siedelten wir nach Berlin über, wo ich zunächst die Cecilien-Schule und dann die Fürstin Bismarck-Schule besuchte. An letzterer bestand ich Michaelis 1920 das Abiturienten-Examen. Von da an widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich dem der Chemie. Ich studierte die ersten drei Semester in Berlin, dann ein Semester in Freiburg, hierauf wieder in Berlin. Das erste Verbandsexamen bestand ich im Wintersemester 1922/23, das zweite im Wintersemester 1923/24.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten Bodenstein, Hahn, Himstedt, Husserl, Krause, Lindig, Fr. Meyer, Nernst, Paneth, Pringsheim, Rubens und Schlenk.

Allen meinen Lehrern spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.